*Postverlagsort Leipzig*

# DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER MITWIRKUNG VON

P. DEBYE, BERLIN-DAHLEM · F. K. DRESCHER-KADEN, GÖTTINGEN · H. v. FICKER, BERLIN · O. HAHN, BERLIN-DAHLEM · M. HARTMANN, BERLIN-DAHLEM

F. KÖGL, UTRECHT · M. v. LAUE, BERLIN · E. v. d. PAHLEN, POTSDAM · F. SAUERBRUCH, BERLIN

H. SPEMANN, FREIBURG I. BR. · H. STILLE, BERLIN · F. v. WETTSTEIN, BERLIN-DAHLEM

HERAUSGEGEBEN VON

FRITZ SÜFFERT

ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

UND

ORGAN DER KAISER WILHELM-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN W 9

**HEFT 44** (SEITE 689—704) **30. OKTOBER 1936** **24. JAHRGANG**

INHALT:

Neuere Versuche über zellfreie alkoholische Gärung. Von O. MEYERHOF, Heidelberg. (Mit 3 Figuren) 689

Die Leitfähigkeit des Calciumbikarbonates und die Bestimmung der Sulfate und Gesamthärte in natürlichen Gewässern mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit. Von WILHELM NÜMANN, Langenargen. (Mit 3 Figuren) . . . . . 693

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN:

Versuche zur experimentellen Bestimmung der freien Weglänge der Elektronen in Blei und Cadmium. Von A. EUCKEN und L. RIEDEL, Göttingen . . . . . 696

Über Enolacetate des Progesterons und Testosterons. Von ULRICH WESTPHAL, Danzig-Langfuhr . . . . . 696

BESPRECHUNGEN:

BERTHO, A., und W. GRASSMANN, Biochemisches Praktikum. (Ref.: M. Kobel) . . . . . 697

SÜRING, R., Die Wolken. Probleme der kosmischen Physik. Herausgegeben von Dr. Chr. Jensen. Band XVI. (Ref.: K. Knoch) 697

DACQUÉ, E., Organische Morphologie und Paläontologie. (Ref.: R. Kräusel) . . . . . 698

THIENEMANN, A., Die Bedeutung der Limnologie für die Kultur der Gegenwart. (Ref.: F. Ruttner) . . . . . 699

BÖHNER, KONRAD, Geschichte der Cecidologie. Herausgegeben von der „Gesellschaft für Geschichte der Pharmacie". Band I. (Ref.: Edmund O. von Lippmann) . . . . . 699

GÖTZ, WILHELM, und ALOIS KOSCH, Was fliegt denn da? Das neue, vollständige Taschenbuch aller Vogelarten Mitteleuropas. (Ref.: O. Heinroth) . . . . . 700

EBERLE, G., Aus Ostpreußens Pflanzenwelt. (Ref.: W. Wangerin) . . . . . 700

PFLANZENGEOGRAPHISCHE MITTEILUNGEN: Ökologie der Moorvegetation. Pinienwälder von Ravenna. Florenelemente Europas. Wüste von Zentral-Island. Pollenanalytische Untersuchung von Mooren des westlichen pannonischen Beckens. (Ref.: W. Wangerin) . . . . . 701

**Vorlesungen über Boden-Mikrobiologie**

Von

Dr. **August Rippel**

o. Professor und Direktor des Instituts für landwirtschaftliche Bakteriologie an der Universität Göttingen

VIII, 161 Seiten. 1933. RM 6.90

Das vorliegende Büchlein stellt die Fortsetzung der vom Verfasser vor einigen Jahren im gleichen Verlag erschienenen „Vorlesungen über theoretische Mikrobiologie" dar und bildet mit diesem zusammen eine Einheit. Die Teilung ist jedoch nicht so zu verstehen, als ob theoretische Fragen in der Bodenmikrobiologie überhaupt nicht behandelt würden. Sie erscheinen hier nur in anderer, nämlich in der angewandt ökologischen Betrachtungsweise. Deshalb sind die in dieser Hinsicht wichtigen Vorgänge (Stickstoffbindung, Nitratbildung, Mycorrhyza usw.), die dort nur kurz in theoretischem Zusammenhange erscheinen, hier eingehender behandelt. Der Inhalt gliedert sich in 26 Einzelkapitel, die in kurzer, aber prägnanter und verständlicher Fassung die Bedeutung und Verbreitung der Mikroorganismen im Boden behandeln, in eingehender Weise den Kreislauf des Kohlenstoffs und Stickstoffs, sowie die Zersetzung der Humusstoffe und die mikrobiologische Beeinflussung des Bodens erörtern. Die letzten Kapitel sind der Bestimmung der Bodenfruchtbarkeit vermittels mikrobiologischer Methoden, der Mikrobiologie des Wassers sowie der Konservierung der organischen Substanz gewidmet. Es ist verständlich, daß alle diese Punkte in erster Linie sich auf die landwirtschaftlichen Verhältnisse beziehen; jedoch ist keineswegs nur nach diesen Gesichtspunkten allein verfahren. So bekommt auch der Nichtlandwirt einen Einblick in die große Bedeutung der Mikrobiologie des Bodens . . .

*„Biedermanns Zentralblatt für Agrikulturchemie"*

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

## DIE NATURWISSENSCHAFTEN

erscheinen wöchentlich und können im In- und Auslande durch jede Sortimentsbuchhandlung oder jede Postanstalt bezogen werden. Preis vierteljährlich RM 9.60. Hierzu treten bei direkter Zustellung unter Kreuzband die Versandspesen bzw. beim Bezuge durch die Post die postalische Bestellgebühr. Einzelpreis dieses Heftes RM 1.— zuzüglich Porto. Die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, Studierende, ferner Ärzte in nicht vollbezahlter Stellung erhalten die Zeitschrift im Abonnement mit einem Nachlaß von 20%.

Manuskripte, Bücher usw. an

**Die Naturwissenschaften, Berlin W 9, Linkstr. 22/24,**

erbeten.

Anzeigen werden von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe erfragen. Letzter Annahme-Termin: 12 Tage vor Erscheinen der betreffenden Nummer.

**Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 22/24**
*Fernsprecher: Sammel-Nr. B 1 Kurfürst 5111.*



## BEZUGSQUELLEN

**ANALYSENWAAGEN**
**Sartorius-Werke,** Aktiengesellschaft, Göttingen

**FEINMECHANIK**
**J. D. Möller G. m. b. H.,** Wedel/Holstein

**FOSSILIEN**
**Dr. F. Krantz,** Bonn, Herwarthstr. 36

**METEOROLOGISCHE INSTRUMENTE**
**R. Fuess,** Berlin-Steglitz, Tel. G. 9, Albrecht 1212
**Wilh. Lambrecht A.-G.,** Göttingen

**MIKROSKOPE**
**Otto Himmler,** Berlin N 24, Oranienburger Str. 65

**MIKROSKOPISCHE HILFSMITTEL**
**Bernhard Halle Nachf.,** Berlin-Steglitz, Hubertusstraße 11: Polarisations-Optik

**MIKROTOME**
**Sartorius-Werke,** Aktiengesellschaft, Göttingen

**MINERALIEN UND GESTEINE**
**Mineralien-Niederlage der Staatl. Sächs. Bergakademie Freiberg/Sa.**

**PHOTOMETER**
**Schmidt & Haensch,** Berlin S 42, Prinzessinnenstr. 16

**PHYSIKALISCHE APPARATE**
**Berliner Physikalische Werkstätten G. m. b. H.,** Berlin W 35, Woyrschstr. 8. Telegrammadr. Physik

**SPEKTRALAPPARATE**
**R. Fuess,** Berlin-Steglitz, Tel. G. 9, Albrecht 1212
**Bernhard Halle Nachf.,** Berlin-Steglitz, Hubertusstraße 11: Spektral-Optik für d. sichtb. u. U-V-Gebiet
**Schmidt & Haensch,** Berlin S 42, Prinzessinnenstr. 16

**THEODOLITE**
**Sartorius-Werke,** Aktiengesellschaft, Göttingen

***Liesegang***
**Projektionsapparate und Epidiaskope**
Erhältlich in allen Ausführungen u. Preislagen
**Ed. Liesegang, Düsseldorf**
Postfach
*Listen frei!*

**Einführung in die Limnologie**
Von
Dr. **V. Brehm**
Mit 88 Abbildungen. VI, 261 Seiten. 1930
RM 16.20; gebunden RM 17.64
(„Biologische Studienbücher" Band X)
Verlag von Julius Springer in Berlin

**Botanisch-geologische Spaziergänge in der Umgegend von Berlin**
Von
Professor Dr. **W. Gothan**
Landesgeologe, Berlin
Zweite Auflage
Mit 15 Abbildungen. VI, 109 Seiten. 1934
Steif geheftet RM 3.60
VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

# DIE NATURWISSENSCHAFTEN

24. Jahrgang 30. Oktober 1936 Heft 44

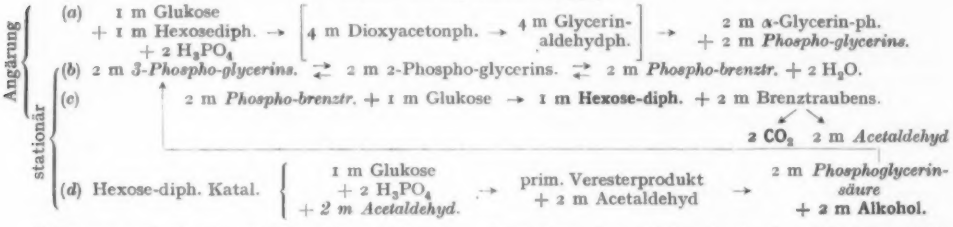

## Neuere Versuche über zellfreie alkoholische Gärung[1].


Von O. MEYERHOF, Heidelberg.


Die Phosphorylierung des Zuckers als einleitende Reaktion der Gärung und das Vorhandensein eines Coferments der Gärung, diese beiden grundlegenden Erscheinungen des biologischen Zuckerzerfalls, sind bekanntlich von ARTHUR HARDEN vor etwa 30 Jahren entdeckt worden. Auf diese beiden Entdeckungen fällt durch die Forschungen der letzten Jahre ein neues Licht. Hierüber möchte ich kurz berichten, und zwar einmal über den Zerfall des phosphorylierten Zuckers in kleinere phosphorhaltige Bruchstücke, und zweitens über die Rolle, die diese Phosphorylierung für den Eingriff des Coferments in die Gärungsreaktionen spielt.

Was das erstere betrifft, so konnte ich auf Grund gemeinsamer Arbeiten mit K. LOHMANN und W. KIESSLING kürzlich 2 Schemata für die Intermediärreaktionen der Gärung und der Milchsäurebildung vorlegen, von denen das erste hier wiedergegeben ist.

*Neues Gärungsschema* (1935).




Ich kann auf die Begründung dieses Schemas und die verschiedenen Zwischenreaktionen hier nicht im einzelnen eingehen und hebe nur die Punkte hervor, die uns im folgenden noch beschäftigen sollen.

Zunächst zerfällt der als Hexosediphosphat veresterte Zucker, wie es in Gleichung a dargestellt ist, gleichzeitig mit sich neu veresterndem Zucker oder auch für sich allein in Triosephosphorsäuren: Dioxyacetonphosphorsäure und Glycerinaldehydphosphorsäure. Auf diese Reaktion werde ich sogleich näher eingehen. Es wandelt sich dann das durch Dismutation entstandene Oxydationsprodukt der Triosephosphorsäuren, die 3-Phosphoglycerinsäure, auf dem Wege über 2-Phosphoglycerinsäure in Phosphobrenztraubensäure um. Die Phosphobrenztraubensäure zerfällt mittels einer merkwürdigen Umesterung in Brenztraubensäure, während ein weiteres Zuckermolekül die freiwerdende Phosphorsäure aufnimmt und zu Hexosediphosphat wird. Auf diese Reaktion komme ich im zweiten Teil zurück. Die Brenztraubensäure zerfällt dann carboxylatisch in Kohlensäure und Acetaldehyd. Der Acetaldehyd reagiert im stationären Zustand der Gärung mit neu sich veresternder Glukose auf dem Wege über Triosephosphorsäure zu Phosphoglycerinsäure, während er selbst zu Alkohol reduziert wird.

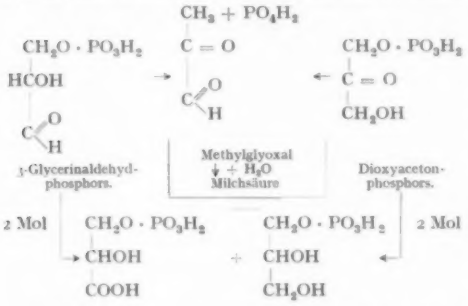
Ich darf hier in Parenthese ein eigenartiges Mißverständnis erwähnen, das auch in jüngster Zeit wieder aufgetaucht ist: daß nämlich dieser Zerfallsweg über die Phosphorsäureester nur in zellfreiem Extrakt, in abgetöteter Hefe usw. eingeschlagen würde, aber nicht in lebender Hefe und lebenden Mikroorganismen. Natürlich muß man, um zu einer Anhäufung der Zwischenprodukte zu kommen, die normale enzymatische Verknüpfung des Stoffwechsels der lebenden Zelle unterbrechen, denn es ist ein Widerspruch, zu erwarten, daß in einer lebenden Zelle im stationären Zustand sich ein Zwischenprodukt anreichern könnte. Wenn man aber durch eine derartige Unterbrechung der Reaktionskette, etwa durch Herauslösung der Fermente aus der Zelle, durch Entfernung von Cofermentbestandteilen, durch spezifische Hemmungs- oder Abfangmittel die Reaktionskette unterbricht und dadurch sich Zwischenprodukte anhäufen, so wird nach unserer festen Überzeugung durch solche Mittel nur das zutage gefördert, was sich in der lebenden Zelle unsichtbar abspielt, wo jedes Zwischenprodukt ebenso rasch wieder umgesetzt wird wie es entsteht. Unter entsprechender Abänderung der Reaktionsgeschwindigkeiten muß das Gärungsschema daher auch für die lebende Zelle gelten.

Ich komme jetzt auf den einleitenden Zerfall der Hexosephosphorsäure zurück. Während Hexosemonophosphorsäure durch dialysierten, coferment-

[1] Vortrag, gehalten am 30. Juli 1936 auf dem II. Internationalen Kongreß für Mikrobiologie in London.


Aus dem Institut für Physiologie am Kaiser Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg.

freien Hefeextrakt nicht angegriffen wird, zerfällt Hexosediphosphorsäure, wie ich mit K. LOHMANN fand, in einer reversiblen Reaktion in 2 Moleküle Dioxyacetonphosphorsäure. Andererseits läßt sich zeigen, daß synthetische Glycerinaldehydphosphorsäure nach H. FISCHER von dialysiertem Hefe- und Muskelextrakt rasch in Dioxyacetonphosphorsäure umgewandelt wird, wobei ein Gleichgewicht besteht, das weit nach der Seite der Ketotriose verschoben ist. Die chemische Verwandtschaft beider Triosephosphorsäuren, die leicht in Methylglyoxal hydrolysiert werden, ersieht man aus den Formeln:

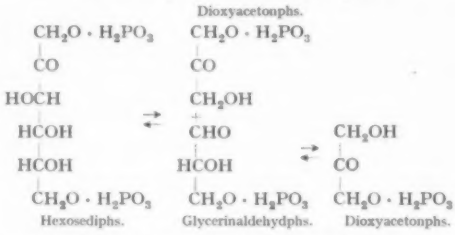



Bisher zogen wir aus diesen verschiedenen Reaktionen den Schluß, daß die Zerfallskette von Hexosediphosphat über Dioxyacetonphosphat zu Glycerinaldehydphosphat führt, das dann durch Oxydation der Aldehydgruppe in Phosphoglycerinsäure übergeht. Neue Versuche führen aber zu einer anderen Auffassung. Es zeigte sich, daß die kohlehydratspaltenden Extrakte, sowohl der Hefe wie der tierischen und pflanzlichen Gewebe, ein Ferment enthalten, das allgemein Aldehyde mit Dioxyacetonphosphorsäure unter Aldolkondensation vereinigt. Wir nennen dieses Ferment „Aldolase". Mit dieser Aldolase lassen sich die verschiedensten Ketosephosphorsäuren synthetisieren, je nach dem benutzten Aldehyd, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Glykolaldehyd, Milchsäurealdehyd usw., Phosphorsäureester, von denen K. LOHMANN eine große Zahl in Substanz dargestellt hat. Besonders interessant ist für uns die Kondensation von Glycerinaldehyd mit Dioxyacetonphosphorsäure. Es ist nicht nötig, von isolierter Dioxyacetonphosphorsäure auszugehen. Wir benutzen Hexosediphosphat, setzen dialysierten Hefeextrakt oder Muskelextrakt hinzu und Glycerinaldehyd. Dieser reagiert dann mit der aus Hexosediphosphat entstandenen Dioxyacetonphosphorsäure und bildet Hexose-1-Phosphorsäure. Wenn wir d-Glycerinaldehyd benutzen, der von den Herren FISCHER und BAER in Basel dargestellt ist, bekommen wir reine d-Fruktose-1-Phosphorsäure, die identisch ist mit der von ROBISON und TANKÓ phosphatisch aus Hexosediphosphorsäure erhaltenen Verbindung. Nehmen wir racemischen Glycerinaldehyd, so reagiert die l-Glycerinaldehydkomponente zu l-Sorbose-1-phosphorsäure.

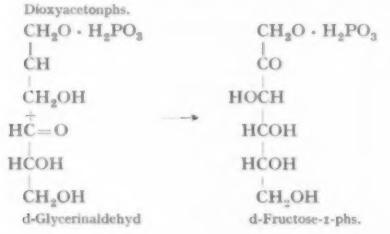
Diese Reaktion läßt sich im Polarisationsrohr verfolgen, weil die entstandenen Ketose-1-phosphorsäuren stark linksdrehend sind. Dies zeigt Fig. 1 für 2 Temperaturen, wo der Gang der Drehung ($\alpha$) gleichzeitig verfolgt ist mit der chemischen Bestimmung des Hexose-1-Phosphats (die Kurven gelten für gemischtes Ketose-1-Phosphat, doch ist der Verlauf mit reinem Fruktose-1-Phosphat bei höherer absoluter Drehung praktisch derselbe).

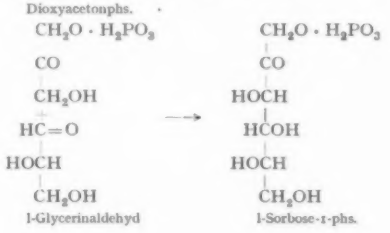
Diese Aldolkondensation von Dioxyacetonphosphorsäure mit Aldehyden, insbesondere mit Glycerinaldehyd, führt uns dazu, das triosephosphorsäurebildende Ferment selbst als eine Aldolase anzusehen und nun die reversible Bildung der Triosephosphorsäure so zu formulieren, wie es auf der folgenden Formel

*Hexosediphs. = 2 Dioxyacetonphs.*




dargestellt ist. Die reversible Zerfalls- und Synthesereaktion findet statt zwischen Hexosediphosphat einerseits und je 1 Mol Dioxyacetonphosphat und 1 Mol Glycerinaldehydphosphat, so wie es von EMBDEN bereits, in Analogie zu der FISCHERschen Aldolkondensation der freien Triosen zu Fruktose, formuliert war. In einer zweiten Reaktion wandelt sich dann 1 Mol Glycerinaldehydphosphorsäure zu Dioxyacetonphosphorsäure um, weil das Gleichgewicht zwischen beiden nach der Seite der Dioxyacetonphosphorsäure liegt. Die thermodynamische

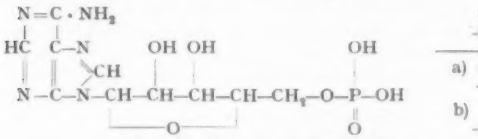


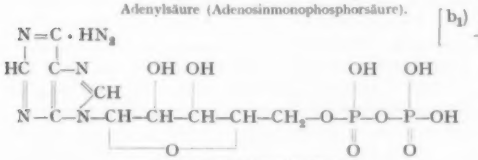
Untersuchung dieser interessanten Reaktion zeigte, daß die starke negative Wärmetönung der Zerfallsreaktion, die wir bereits vor 2 Jahren festgestellt hatten, auf den ersten Reaktionsabschnitt entfällt; dagegen ist die Umwandlung von Glycerinaldehydphosphorsäure in Dioxyacetonphosphorsäure thermisch nahezu neutral.

Im Gegensatz zur rein chemischen Aldolkondensation der Triosen mit schwachem Alkali gelingt die enzymatische Kondensation nicht mit freiem Dioxyaceton, sondern nur mit dem phosphorylierten. Daher kann man auf diesem Wege nicht durch Kondensation von Dioxyaceton mit Glycerinaldehydphosphorsäure zur gewöhnlichen Fruktose-6-Phosphorsäure (NEUBERG-Ester) kommen. Diese wird vielmehr in dialysiertem Enzymextrakt nur durch Abspaltung einer Phosphorsäuregruppe aus Hexosediphosphat erhalten.

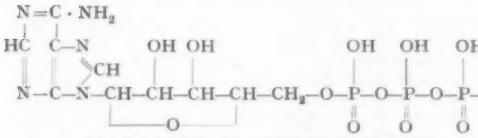
Ich möchte jetzt auf einige andere Teilreaktionen der Gärung eingehen, und zwar solche, die der Mitwirkung des Coferments bedürfen. In allerneuester Zeit hat ja die Erforschung des chemischen Baues der HARDEN-EULERschen Cozymase bedeutende Fortschritte durch OTTO WARBURG gemacht, indem als Bestandteil neben dem schon vor längerer Zeit von H. v. EULER darin entdeckten Adeninnucleotid (Adenylsäure) noch ein Nicotinsäureamid-Nucleotid aufgefunden wurde. Aber unabhängig von diesen Forschungen H. v. EULERS und WARBURGS war schon vor 6 Jahren in unserem Institut von K. LOHMANN festgestellt, daß freie Adenylsäure in reversibler Weise zwei leicht hydrolysierbare Phosphorsäuregruppen addiert und dabei in Adenylpyrophosphorsäure (Adenosintriphosphorsäure) übergeht, und zwar über ein neuerdings von K. LOHMANN isoliertes Zwischenglied, die Adenosindiphosphorsäure.



Adenylsäure (Adenosinmonophosphorsäure).



Adenosindiphosphorsäure.



Adenylpyrophosphorsäure (Adenosintriphosphorsäure).

Dabei wurde dieses Adenylsäuresystem, neben Mg-Ion, als das Coferment der Milchsäurebildung erkannt und die Funktion desselben darin gesehen, daß es seine bewegliche Pyrophosphorsäuregruppe auf Zucker umestern kann, wobei Hexosephosphorsäuren entstehen und Adenylsäure zurückbleibt, und daß umgekehrt dann die phosphorylierten Spaltprodukte der Zucker unter Abgabe von Phosphat die freie Adenylsäure wieder zu Adenylpyrophosphorsäure rephosphorylieren. Diese Vorstellung ließ sich in einer großen Zahl von Fällen teils in unserem eigenen Laboratorium, teils in dem von PARNAS in Lwow sowie noch in anderen näher präzisieren und führte zu einem Verständnis für die Rolle des Adenylsäuresystems als Coferment. Eine besonders interessante Reaktion dieser Art ist die von W. KIESSLING und mir untersuchte rasche Umesterung der Phosphobrenztraubensäure mit Glukose, die schon in unserem Gärungsschema vorkam. Diese Reaktion zerfällt in die hier wiedergegebenen Teilreaktionen a und b und evtl. als weitere Zwischenreaktion $b_1$, so daß

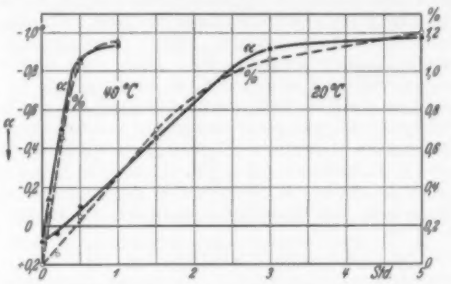



Fig. 1. Bildung von Ketose-1-Phosphat bei 40° C und 20° C in Gewichtsprozent. α = gemessene Drehung.

2 Phosphobrenztraubens. + 1 Glukose → 1 Hexosediphosphat + 2 Brenztraubensäure

a) 2 Phosphobrenztraubens. + 1 Adenylsäure → 2 Brenztraubensäure + 1 Adenylpyrophosphat

b) 1 Adenylpyrophosphat + 1 Glukose → 1 Adenylsäure + 1 Hexosediphosphat

[$b_1$) 1 Adenylpyrophosphat + 1 Glukose → 1 Adenosindiphosphat + 1 Hexosemonophosphat]

eine äußerst kleine Menge Adenylsäure wie ein echter Katalysator einen beliebig großen Zerfall der Phosphobrenztraubensäure herbeiführen kann und dabei das Phosphat von Phosphobrenztraubensäure auf Glukose überträgt. Die gleiche Umesterung kann nun, wie sowohl im Laboratorium von H. v. EULER wie auch in unserem gezeigt wurde, durch gereinigte Cozymase katalysiert werden, ja diese ist sogar in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit der Adenylsäure überlegen. Durch Umesterung von Phosphobrenztraubensäure nach Gleichung a gelangt man so zu einem Cozymasepyrophosphat, das eine definierte Verbindung darstellt und von W. KIESSLING als saures Natriumsalz isoliert werden konnte. Dieses Cozymasepyrophosphat verhält sich ähnlich wie

freies Adenylpyrophosphat, ist aber noch reaktionsfähiger und unbeständiger.

Ein prinzipieller Unterschied von Cozymase und Adenylsäure tritt erst zutage, wenn wir die Vergärung der Phosphobrenztraubensäure in Gegenwart von Glukose ohne Vergiftung des Systems mit Fluorid oder Jodessigsäure untersuchen. In Übereinstimmung mit v. EULER finden wir nun, daß die Vergärung mit Adenylsäure stehenbleibt, wenn die Phosphobrenztraubensäure zerfallen ist, mit Cozymase aber weitergeht, indem jetzt der veresterte Zucker vergärt. Man kann nun direkt zeigen, daß die Oxydoreduktion, die nach O. WARBURG an das Nicotinsäureamid geknüpft ist, durch Adenylsäure allein nicht ermöglicht werden kann. Das zeigen 2 weitere Figuren nach Versuchen von P. OHLMEYER. In Fig. 2 ist die Oxydoreduktion zwischen Glukose und Acetaldehyd in Gegenwart von Phosphat dargestellt, die Haupt-

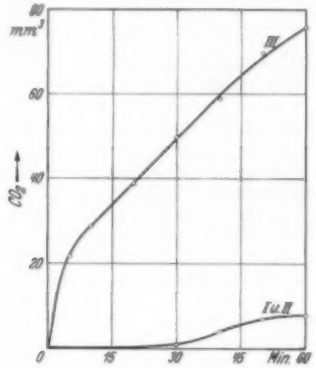



Fig. 2. Oxydoreduktion von Glukose mit Acetaldehyd. (cf. Text.)

reaktion des stationären Zustands: in fluoridversetztem Hefemazerationssaft führt sie zur Anhäufung von Phosphoglycerinsäure unter gleichzeitiger Reduktion des Acetaldehyds zu Alkohol. Die in der Figur wiedergegebenen Versuche sind mit 15 Stunden dialysiertem Mazerationssaft ausgeführt und die Phosphoglycerinsäurebildung an der Austreibung von Kohlensäure aus Bicarbonat gemessen. Unten ist die Phosphoglycerinsäurebildung allein mit Zusatz von Wasser bzw. von Adenylsäure dargestellt (I u. II), die praktisch Null ist und auf der oberen Kurve III in Gegenwart einer gleichen Menge Cozymase. In Fig. 3 ist dasselbe für die Dismutation von Hexosediphosphat zu Phosphoglycerinsäure und Glycerinphosphorsäure in Gegenwart von Fluorid gezeigt. Auch dies geht, wie man sieht, praktisch nicht mit Adenylsäure (I), sondern nur mit Cozymase (II) vonstatten. Damit ist die schon von verschiedenen Seiten geäußerte Vorstellung experimentell bewiesen, daß die Cozymase zwei getrennte Funktionen hat: a) die Umesterung von Phosphat, die im wesentlichen identisch ist mit der, die durch das freie Adenylsäuresystem bewirkt wird, und b) die Oxydoreduktion, die an eine spezifische Gruppe der Cozymase geknüpft ist, die jetzt als Nicotinsäureamid erkannt worden ist.

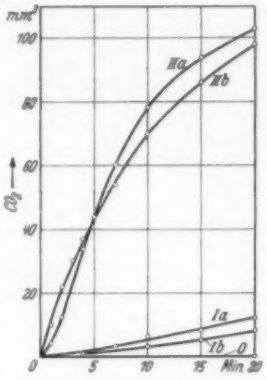



Fig. 3.
Dismutation von Hexosediphosphat (bzw. Triosephosphat) in Phosphoglycerinsäure und α-Glycerinphosphorsäure.
0 ohne Coferment,
I mit Adenylsäure,
II mit Cozymase,
a Hexosediphosphat allein,
b Hexosediphosphat + Glukose.

Bei der Milchsäurebildung, auf die ich hier nicht näher eingehen kann, liegen diese Verhältnisse ähnlich, aber offenbar nicht gleich. Die Funktion des freien Adenylsäuresystems ist beide Male dieselbe, und die Umesterungsreaktionen sind identisch. Die Oxydoreduktion bei der Milchsäurebildung spielt sich zur Hauptsache zwischen Brenztraubensäure und Triosephosphorsäure ab und führt zu Milchsäure und Phosphoglycerinsäure. Diese Oxydoreduktion bedarf nun scheinbar viel weniger Cozymase als die analoge Reaktion der Gärung zwischen Triosephosphorsäure und Acetaldehyd. Infolgedessen ist im dialysierten Muskelextrakt das freie Adenylsäuresystem als Coferment der Milchsäurebildung hinreichend. Ich möchte es aber für wahrscheinlich halten, daß hier Spuren von Cozymase oder einer ähnlich wirkenden Substanz im dialysierten Rückstand des milchsäurebildenden Ferments zurückgeblieben sind, vielleicht in einer schwer dissoziierbaren Form. Das muß durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

*Literatur:*

Hauptsächlich im Vortrag benutzte Arbeiten: O. MEYERHOF u. K. LOHMANN, Biochem. Z. **271**, 89 (1934). — O. MEYERHOF u. W. KIESSLING, Biochem. Z. **281**, 249; **283**, 83 (1935). — O. MEYERHOF, K. LOHMANN u. PH. SCHUSTER, Biochem. Z. **286**, 301, 319 (1936). — O. MEYERHOF, Helvet. chim. Acta **18**, 1030 (1935). — P. OHLMEYER, Biochem. Z. **1936** (im Druck). — O. MEYERHOF u. W. KIESSLING, Naturwiss. **24**, 361 (1936).

# Die Leitfähigkeit des Calciumbikarbonates und die Bestimmung der Sulfate und Gesamthärte in natürlichen Gewässern mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit[1].

Von WILHELM NÜMANN, Langenargen.

Wegen der leichten und schnellen Ausführbarkeit der Leitfähigkeitsmessungen hat man wiederholt versucht, mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit den Gesamtgehalt an Elektrolyten in natürlichen Gewässern zu ermitteln. Die Bestimmungen wurden ohne Rücksichtnahme auf qualitative Unterschiede in der Elektrolytzusammensetzung ausgeführt.

Die Äquivalentkonzentration ist gleich dem Leitvermögen dividiert durch das Äquivalentleitvermögen. Für das durchschnittliche Äquivalentleitvermögen der Salzgemische wurde der Wert 100 eingesetzt, — ein Wert, der bei einiger Großzügigkeit auch vielleicht hinreicht. Auf diese Weise bekam man aus dem Leitvermögen sogleich die Anzahl der Gramm- bzw. der Milligrammäquivalente. Um die absolute Gewichtsmenge zu erhalten, mußte man den gefundenen Wert mit dem Äquivalentgewicht multiplizieren. Das Äquivalentgewicht der in natürlichen Gewässern gelösten Salze liegt zwischen 60 und 90. Für die Bestimmungen begnügte man sich mit dem Durchschnittswert 75. In der Literatur werden aber auch andere Werte angeführt; WÖLLMER gibt z. B. 69,5 an.

Diese kurze Andeutung[2] mag genügen, um zu zeigen, daß man bei den Berechnungen dieser Art etwas „reichlich großzügig verfahren" ist (OHLE 1934).

Die mittels der Leitfähigkeit ermittelten Werte für die Konzentration der gelösten Salze wurden mit Abdampf- oder Glührückständen verglichen. Abgesehen von Veränderungen und Verlusten, die beim Eindampfen oder Glühen entstehen können, erhält man auch solche Rückstände, die bei den Leitfähigkeitsmessungen nicht mit erfaßt werden, wie organische Kolloide oder Silikate, die meistens nicht in frei ionisierter Form vorhanden sind. Aus diesen Gründen war die Kontrolle auch nicht einwandfrei.

Da die Bikarbonate des Ca und Mg unter den Elektrolyten unserer Gewässer bei weitem überwiegen, würde man das Gesamtgewicht der in Wasser gelösten Salze genauer bestimmen können, wenn uns die durch die Karbonathärte verursachte Leitfähigkeit bekannt wäre. Es bliebe dann nur noch eine geringe Restleitfähigkeit auszuwerten, die durch die Sulfate, allenfalls noch Chloride und Nitrate bedingt ist. Derartige Versuche, mittels künstlicher Bikarbonatlösungen eine Eichkurve aufzustellen, wurden auch unternommen, aber meistens nach praktischen Mißerfolgen oder theoretischen Erwägungen fallen gelassen (u. a. FLEISCHER, OHLE). RUTTNER gelang es allerdings, mittels einer künstlich hergestellten Bikarbonatlösung eine Eichkurve aufzustellen, die mit der auf anderem Wege von mir gewonnenen Eichkurve fast völlig übereinstimmt. Ich selbst versuchte zunächst auch eine gewogene Menge von CaO durch Einleiten von $CO_2$ in eine Bikarbonatlösung umzusetzen. Da die Leitfähigkeit der Lösung nicht ganz konstant blieb und mir außerdem die Kontrolle über eine mögliche Veränderung der Leitfähigkeit durch die Gleichgewichtskohlensäure fehlte, habe ich auf indirektem Wege die Leitfähigkeit des Bikarbonats ermittelt.

FLEISCHER (1925) bestimmte zunächst auf chemischem Wege den Elektrolytgehalt eines Gewässers mit Ausnahme der Karbonate qualitativ und quantitativ und berechnete aus Leitfähigkeitskurven die durch die vorhandenen Salze bedingte Leitfähigkeit. Nach Subtraktion der Summe der errechneten Leitfähigkeitswerte von der Gesamtleitfähigkeit des Wassers blieb nur noch die Karbonatleitfähigkeit übrig. Aus der titrimetrisch gewonnenen Härte ließ sich die Leitfähigkeit für eine Karbonathärte durch Division bestimmen. Obwohl sich ziemlich genaue Werte ergaben, fand die Methode vielleicht wegen des umständlichen Weges, auf dem die Werte gewonnen waren, auf limnologischer Seite keine Beachtung.

Ohne die übrigen Elektrolyte qualitativ oder quantitativ bestimmen zu müssen, habe ich die Leitfähigkeitsbestimmungen von $Ca(HCO_3)_2$ durchgeführt. Das Wesentliche der Bestimmung liegt darin, daß das an Ca gebundene Bikarbonat nicht mehr als solches gemessen wird, sondern durch Titration mit HCl zuvor in $CaCl_2$ umgesetzt wird.

Zunächst wurde die Gesamtleitfähigkeit eines Wassers gemessen und die temporäre Härte des gleichen Wassers mit $^n/_{10}$-HCl und Methylorange als Indikator bis zum ersten erkennbaren Umschlag bestimmt. Nach der Titration ist das Bikarbonat in Chlorid umgesetzt. Die Leitfähigkeit wurde neu bestimmt und zum Unterschied als Chloridleitfähigkeit bezeichnet. Nach der Titration ist die Leitfähigkeit des Wassers gestiegen, da $CaCl_2$ den elektrischen Strom besser leitet als eine äquivalente Menge $Ca(HCO_3)_2$.

Wenn das Wasser nur Karbonate oder Bikarbonate enthielte, müßte man die Chloridleitfähigkeit nach der Härtebestimmung mittels einer Standardkurve von $CaCl_2$ berechnen können. Eine

[1] Aus dem Institut für Seenforschung der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft Langenargen a. B.

Die Methode wurde bei den produktionsbiologischen Arbeiten am Bodensee, zu denen auch der Verlauf des Rheines mit Hilfe der Leitfähigkeit untersucht wurde, ausgearbeitet. Für die Unterstützung, die mir von seiten der Wissenschaftlichen Akademikerhilfe und der Deutschen Forschungsgemeinschaft zuteil wurde, sei an dieser Stelle mein Dank ausgesprochen.

[2] Eine genaue Ausführung der Berechnungen findet sich bei Weldert Karaffa-Korbutt 1914.

solche ist in Fig. 1 wiedergegeben; als Ordinateneinheit besitzt sie den Härtegraden äquivalente Mengen von $CaCl_2$. Praktisch ist die Chloridleitfähigkeit natürlicher Gewässer stets größer als die berechnete. Die Differenz wird durch die Leitfähigkeit der übrigen Elektrolyte des Wassers hervorgerufen. Von ihrer qualitativen und quantitativen Bestimmung soll noch die Rede sein. Diese „Restleitfähigkeit" ist durch die Titration nicht verändert worden, d. h. also: bei der Messung der Gesamtleitfähigkeit des unveränderten Wassers wurde sie in gleicher Weise mit erfaßt. Wenn man darum die „Restleitfähigkeit" von der Gesamtleitfähigkeit subtrahiert, erhält man die Karbonatleitfähigkeit. Aus der Karbonatleitfähigkeit und der Karbonathärte kann man die Leitfähigkeit für eine Karbonathärte durch Division berechnen.

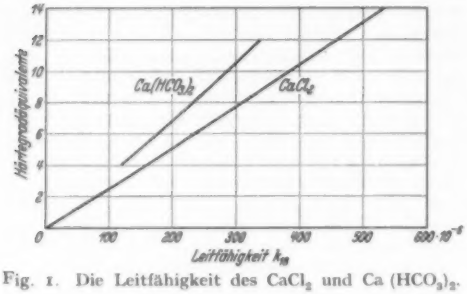



Fig. 1. Die Leitfähigkeit des $CaCl_2$ und Ca $(HCO_3)_2$.

Die Methode ist vor allen Dingen deswegen so genau, weil mit der „Restleitfähigkeit" auch die Spuren aller Stoffe, die die Leitfähigkeit beeinflussen, direkt erfaßt werden. Die Restleitfähigkeit braucht also nicht erst nach gravimetrischen Bestimmungen errechnet zu werden. Dadurch werden Ungenauigkeiten vermieden, die wegen der geringen Konzentrationen sowohl bei der chemischen Analyse wie bei der Umrechnung in Leitfähigkeitswerte sehr leicht entstehen können.

Trotzdem mußte auch bei der Ausarbeitung dieser Methode mit Vorsicht gearbeitet werden. Schon das Aufstellen einer Eichkurve für $CaCl_2$ bietet wegen der hygroskopischen Eigenschaft des $CaCl_2$ Schwierigkeiten. Die Konzentration einer $CaCl_2$-Stammlösung muß erst nach einer gravimetrischen Bestimmung des Cl oder Ca festgesetzt werden. Die von OHLE angeführte Eichkurve weicht bei höheren Konzentrationen von meiner Kurve ein wenig ab. Jedoch stimmen meine Werte mit denen überein, die KOHLRAUSCH in seiner Tabelle anführt.

Bei der Titration der temporären Härte mußte sehr genau verfahren werden, da bei 100 ccm Wasser jeder Tropfen einer $^n/_{10}$-HCl nach der Neutralisation die Leitfähigkeit um 10 Einheiten[1] erhöht. Besondere Messungen zeigen (Fig. 2), daß man bei der Verwendung von Methylorange als Indikator nur bis zum soeben erkennbaren Umschlag titrieren darf. Die Kurve steigt im ersten Teil in dem Maße wie das Bikarbonat in Chlorid umgesetzt wird. Nach der Neutralisation verläuft die Kurve wegen der überschüssigen HCl steiler. Die Kurve zeigt auch, daß beim ersten Farbumschlag der Umschlagspunkt bereits auf dem steil ansteigenden Ast liegt.

Um die Leitfähigkeit der $CO_2$, die bei der Neutralisation frei wird, auszuschalten, wurde das Wasser gründlich gekocht und mit gekochtem destillierten Wasser auf das alte Maß wieder angefüllt.

Die Leitfähigkeitskurve des $Ca(HCO_3)_2$, die die Leitfähigkeit bei steigenden Konzentrationen wiedergibt, wird erwartungsgemäß ebensowenig genau geradlinig verlaufen wie bei anderen Elektrolyten. Aus diesem Grunde wurde die Kurve an Gewässern mit verschiedener Härte und Restleitfähigkeit aufgestellt.

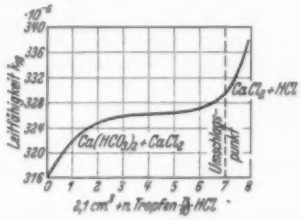



Fig. 2. Die Veränderung der Leitfähigkeit des $Ca(HCO_3)_2$ bei der Titration mit $^n/_{10}$-HCl und Methylorange als Indikator in der Nähe des Umschlagspunktes.

An einem Beispiel soll gezeigt werden, wie der Verlauf der Kurve (Fig. 1) ermittelt wurde. Der Rhein hatte bei seiner Mündung am 20. April 1936 eine Gesamtleitfähigkeit von 289. Nach der Neutralisation stieg die Leitfähigkeit auf 353 bei einer temporären Härte von 6,4. Wenn der Rhein nur Bikarbonate geführt hätte, müßte man bei 6,4 H° aus der $CaCl_2$-Eichkurve eine Leitfähigkeit von 250 erwarten. Es bleibt jedoch eine Restleitfähigkeit von 103 Einheiten. Diese 103 Einheiten wurden auch bei der Messung des natürlichen Wassers mit erfaßt, so daß für die Bikarbonatleitfähigkeit 289—103 = 186 übrigbleiben. Das heißt also, ein Wasser, welches keine anderen Elektrolyte als $Ca(HCO_3)_2$ enthält, hat bei einer Härte von 6,4 die Leitfähigkeit 186. In gleicher Weise wurde an Hand der mir zur Verfügung stehenden Gewässer die Kurve aufgestellt. Für die Menge Bikarbonat, die einem deutschen Härtegrad entspricht, ergibt sich im Bereich dieser Konzentrationen eine Leitfähigkeit, die zwischen 28 und 30 liegt, wie die Werte in der Tabelle 1 zeigen.

Ein Vergleich mit RUTTNERS Werten zeigt, daß beide Kurven trotz der verschiedenen Methoden, mit denen sie gewonnen wurden, nahezu völlig übereinstimmen. Die Leitfähigkeitswerte RUTTNERS liegen bei einer Konzentration von un-

[1] Die Werte sind als $k_{18} \cdot 10^6$ angegeben.

gefähr 10 H° als Maximalabweichung etwa 2 bis 3 Einheiten oder nicht ganz 1% höher. Die geringe Abweichung kann evtl. durch die Gleichgewichtskohlensäure bedingt sein. Immerhin geht aus beiden Untersuchungen hervor, daß der Einfluß der Kohlensäure auf die Leitfähigkeit nicht so groß ist, wie man bisher angenommen hat.

Tabelle 1.

| Härte | Leitfähigkeit für 1 H° | Leitfähigkeit |
|---|---|---|
| 4 | 29,8 | 119 |
| 5 | 29,6 | 148 |
| 6 | 29,4 | 177 |
| 7 | 29,3 | 205 |
| 8 | 29,1 | 233 |
| 9 | 28,9 | 260 |
| 10 | 28,7 | 287 |
| 11 | 28,6 | 314 |
| 12 | 28,4 | 341 |

Von den Anionen, die die Restleitfähigkeit bedingen können, kommen in den natürlichen Gewässern in erster Linie die Sulfate, allenfalls noch die Chloride und Nitrate in Frage. Qualitative Analysen waren im Ober- und Untersee, Rhein, Bregenzer Aach und Schleinsee nur für Sulfate positiv, an Chloriden mußten nur für den Stadtsee bei Waldsee 8 mg/l Cl berücksichtigt werden, die durch Abwässer zugetragen werden.

Da die gravimetrische $SO_4$-Bestimmung sehr umständlich und wegen der Okklusion von $BaCl_2$ gar nicht immer sehr genau ist, desgleichen die maßanalytischen Bestimmungen wegen der zu großen Löslichkeit des $BaCrO_4$ fast immer zu hohe Werte liefern, versuchte ich die *Restleitfähigkeit* zur quantitativen Bestimmung der Sulfate zu verwenden.

Die relativ steile Eichkurve von $CaSO_4$ ist in Fig. 3 dargestellt. Das Sulfat des Ca wurde genommen, weil zur Zeit der Ausführung das Bodenseewasser 85% Ca und 15% Mg enthielt. Aus der Kurve kann man direkt den Gehalt an $CaSO_4$ ablesen, wenn keine anderen Stoffe vorhanden sind.

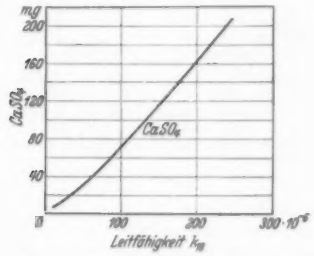



Fig. 3. Die Leitfähigkeit des $CaSO_4$.

Schließlich wurde noch untersucht, ob durch die Anwesenheit der übrigen Ionen nicht die Leitfähigkeit des $CaSO_4$ wegen der allgemein höheren Konzentration herabgesetzt wird. Nun liegen die Verhältnisse bei Elektrolytgemischen sehr kompliziert. Immerhin müßten wir eine geringe Verminderung der Leitfähigkeit für $CaSO_4$ erwarten. Wahrscheinlich wird dieser geringe Fehler dadurch behoben, daß Spuren anderer Stoffe, die bei unserer Bestimmung nicht berücksichtigt wurden, die Leitfähigkeit in gleicher Weise etwas erhöhen. Für den Bodensee mit seinen Zuflüssen kommen etwa 0,5 mg/l N als $NO_3$ in Frage. Allerdings muß man bei größeren Mengen für 2—3 mg/l $Ca(NO_3)_2$ etwa 5 Einheiten berücksichtigen. Bei meinen Untersuchungen am Stadtsee habe ich für die vorgefundenen 8 mg/l Cl 24 Einheiten subtrahiert. (Nach FLEISCHER [1925] besitzt 1 mg Cl als Alkalichlorid die Leitfähigkeit 3.)

Die zu verschiedenen Zeiten und in verschiedenen Gewässern erhaltenen Werte wurden durch gravimetrische Bestimmungen kontrolliert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Aus einem Vergleich der Werte kann man am besten die Genauigkeit der Bestimmung ermessen.

Die Methode wurde weiterhin auf die Anwendbarkeit von Gesamthärtebestimmungen untersucht. Am 24. Januar enthielt das Oberseewasser 49 mg/l Ca (maßanalytisch als Oxalat bestimmt) und 6 mg/l Mg (gravimetrisch als $Mg_2P_2O_7$). 6 mg Mg sind etwa 9 mg Ca äquivalent. Bei der Umrechnung in deutsche Härtegrade erhalten wir insgesamt 49 + 9 = 58 Ca = 81 mg CaO = 8,1 H°. Die auf maßanalytischem Wege bestimmte temporäre Härte betrug 6,4; mit Hilfe der soeben angeführten Methode bekam ich eine Restleitfähigkeit von 59. Dem entsprechen 38 mg $CaSO_4$ = 16 mg CaO = 1,6 H°. Wir erhalten also als Gesamthärte einen Wert von 8,0. Die Abweichung von 0,1 H° liegt innerhalb der Fehlergrenze der temporären Härtebestimmung.

Zum Schluß soll noch an einem Beispiel gezeigt werden, daß man unter Umständen den weiteren Verlauf zufließender Gewässer in einem See relativ schnell mit Hilfe der Restleitfähigkeit bestimmen kann. Über den gesamten Verlauf des Rheins soll später ausführlich berichtet werden.

Der Rhein und die Bregenzer Aach liegen bei ihrer Mündung ungefähr 2 km auseinander. Trotzdem konnte der Rhein unmittelbar vor der Aachmündung nachgewiesen werden. Wie aus der Tabelle 2 (die ersten 4 Werte) hervorgeht, hätte eine Härtebestimmung nicht darüber entscheiden können, ob die größere Härte des Sees in 52 m Tiefe vor der Aachmündung auf eine Durchmischung mit der Aach oder mit dem Rhein zurückzuführen ist. Jedenfalls war es sehr naheliegend, das Aachwasser hierfür verantwortlich zu machen. Die Restleitfähigkeitswerte brachten aber eine ganz klare Entscheidung. Der Rhein führt im Winter sehr viel $SO_4$, die Aach dagegen nur Spuren, der Obersee nimmt ungefähr eine mittlere Stellung ein. Vor der Aachmündung hatte der See in der Tiefe eine höhere Restleitfähigkeit, obwohl wegen der geringen Restleitfähigkeit des Aachwassers eine Verdünnung zu erwarten war. Die erhöhte Restleitfähigkeit kann nur von einer Durchmischung mit dem Rheinwasser herrühren. Zur Kontrolle wurde eine gravimetrische Bestimmung ausgeführt, die das Ergebnis bestätigte.

Tabelle 2.

| Härte | Berechnete Karbonatleitfähigkeit | Gefundene Karbonatleitfähigkeit | Differenz | mg $CaSO_4$ (Kurve) | mg/l $SO_4$ | mg/l $SO_4$ gravimetrisch | + − | Ort | Zeit |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6,4 | 189 | 249 | 60 | 39 | 27,1 | 26,5 | + 0,6 | 1 km vor Bregenzer Aach | 9. Januar 1936 |
| 6,5 | 190 | 261 | 71 | 46 | 32,5 | 32,1 | + 0,4 | desgl. 52 m | 9. Januar 1936 |
| 9,2 | 265 | 277 | 12 | 8 | 5,7 | 4,1 | + 1,6 | Bregenzer Aach | 9. Januar 1936 |
| 6,9 | 201 | 319 | 118 | 86 | 61,4 | 62,5 | − 1,1 | Rheinmündung | 9. Januar 1936 |
| 6,6 | 193 | 292 | 99 | 70 | 50,0 | 51,0 | − 1,0 | desgl. | 17. Dez. 1935 |
| 5,7 | 167 | 226 | 59 | 38 | 27,1 | 27,0 | + 0,1 | Obersee 0 m | 2. Nov. 1935 |
| 6,6 | 193 | 257 | 64 | 41 | 29,2 | 29,0 | + 0,2 | desgl. 201 m | 2. Nov. 1935 |
| 6,6 | 193 | 236 | 63 | 40 | 28,6 | 30,0 | − 1,4 | Überlinger See 148 m | 31. Okt. 1935 |
| 12,3 | 355 | 381* | 26 | 16 | 11,3 | 10,0 | + 1,3 | Stadtsee | 2. Februar 1936 |

* Nach Subtraktion von 24 für 8 mg Cl.

*Zusammenfassung.*

1. Die Leitfähigkeit des Calciumbikarbonats in Abhängigkeit von der Konzentration wurde graphisch dargestellt. Für eine Menge, die einem deutschen Härtegrad entspricht, beträgt $k_{18} \cdot 10^6 = 29{,}8$, wenn die Gesamtkonzentration 4 H° nicht übertrifft. Die Leitfähigkeit nimmt bei höheren Konzentrationen allmählich ab und beträgt bei 12 H° 28,4 pro Härtegrad. Die Werte wurden nach Umsetzung des Bikarbonats in Chlorid indirekt bestimmt.

2. An mehreren Beispielen wurde gezeigt, daß in vielen natürlichen Gewässern nach der Bestimmung der temporären Härte eine quantitative Sulfatbestimmung mittels der Leitfähigkeit möglich ist.

3. Ohne Annäherungsformeln konnte die Gesamthärte natürlicher Gewässer mit Hilfe der Leitfähigkeit berechnet werden.

4. Zum Schluß wurde an einem Beispiel gezeigt, daß bei der Durchmischung mehrerer Gewässer die einzelnen Bestandteile nach Subtraktion der Karbonatleitfähigkeit von der Gesamtleitfähigkeit mittels der Restleitfähigkeit nachgewiesen werden können.

*Literatur:*

Fleischer, Die Verwendbarkeit der elektrischen Leitfähigkeit für die Wasseruntersuchung, besonders für die Härtebestimmung. Z. Hyg. **104**, 25. — Kohlrausch u. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. 1898. — W. Ohle, Über organische Stoffe in Binnenseen. Verh. I. V. L. Amsterdam **6**, 249/262 (1932/34). — F. Ruttner, Untersuchungen über die biochemische Schichtung in einigen Seen der Ostalpen. Geographischer Jahresbericht aus Österreich **16** (1933). — Weldert u. v. Karaffa-Korbutt, Über die Anwendbarkeit der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens bei der Wasseruntersuchung. Mitt. Kgl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorg. **18** (1914). — Wöllmer, Bestimmung des Salzgehaltes natürlicher Wässer durch Messung ihrer elektrischen Leitfähigkeit. Chem.-Ztg. **1918**.

# Kurze Originalmitteilungen.

**Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.**

## Versuche zur experimentellen Bestimmung der freien Weglänge der Elektronen in Blei und Cadmium.

Nach der Theorie von Sommerfeld berechnet sich mit der plausiblen Annahme, daß die Zahl der freien Elektronen etwa gleich der Zahl der Atome ist, aus der elektrischen Leitfähigkeit eine freie Weglänge der Elektronen bei 20° abs. von der Größenordnung 1 $\mu$. In einem Draht mit einem Durchmesser von einigen $\mu$, der also mit der freien Weglänge kommensurabel ist, wird diese daher verkürzt, da bei nicht allzu tiefen Temperaturen die durch das elektrische Feld hervorgerufene Geschwindigkeitskomponente des Leitungselektrons bei der diffusen Reflexion an der inneren Metalloberfläche verloren geht. Damit eröffnet sich ein Weg, aus der Erhöhung des spezifischen Widerstandes sehr dünner Drähte die mittlere freie Weglänge der Metallelektronen direkt zu bestimmen. Der Gedanke wurde zum erstenmal erfolgreich durchgeführt in den Arbeiten von Eucken und Förster[1] an Wismut und Silber. Für das letztere Metall konnte dabei der aus der Sommerfeldschen Theorie unter Annahme eines freien Elektrons pro Atom folgende Wert von 575 Å für die mittlere freie Weglänge bei 0° ausgezeichnet bestätigt werden.

Nunmehr gelang es, die freien Weglängen auch für zwei mehrwertige Metalle nach derselben Methode zu bestimmen. Es ergaben sich für 0° Werte von 62,5 Å für Blei und 292 Å für Cadmium. Mit der Sommerfeldschen Leitfähigkeitsformel berechnen sich daraus die Zahlen der freien Elektronen pro Atom zu 1,0 bzw. 0,34. Die für Cadmium bestimmten Größen stehen in guter Übereinstimmung mit Abschätzungen von N. F. Mott[1]. Da diese für Zink und Quecksilber zu ähnlichen Werten führen, darf man die Tatsache, daß die Zahl der freien (Leitungs-) Elektronen pro Atom für die Metalle dieser Nebengruppe etwa nur $^1/_3$ beträgt, als einigermaßen gesichert betrachten.

Die Arbeit erscheint voraussichtlich in den Annalen der Physik.

Göttingen, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, im Oktober 1936. A. Eucken. L. Riedel.

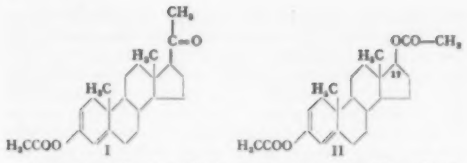
[1] Göttinger Nachr. N. F. 1, 43 bzw. 1, 129 (1934).

## Über Enolacetate des Progesterons und Testosterons.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid auf das Corpus luteum-Hormon Progesteron $C_{21}H_{30}O_2$ wurde ein Mono-acetylderivat der Zusammensetzung $C_{23}H_{32}O_3$ erhalten, dem die Formel I eines Enol-acetates zukommen dürfte. Das Progesteron-mono-enolacetat kristallisiert in rhombischen Blättchen vom Schmp. 138° (unkorr.); die optische Drehung beträgt $[\alpha]_D^{20} = -41{,}9°$ (in Chloroform). Bei der Spaltung mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure wird Progesteron zurückgebildet. Die physiologische Prüfung im Test am infantilen Kaninchen ergab vorläufig, daß eine Kanincheneinheit in etwa 1,2 mg vorhanden ist; es liegt somit das erste als Gelbkörperhormon aktive Derivat des Progesterons vor. Ob es in Analogie zu den Estern anderer Keimdrüsenhormone eine protrahierte Wirksamkeit[2] besitzt, müssen weitere physiologische Versuche zeigen.

[1] Proc. Phys. Soc. **46**, 680 (1934).

[2] A. Butenandt u. I. Störmer, Hoppe-Seylers Z. **208**, 129 (1932). — A. Butenandt u. K. Tscherning, Hoppe-



I II

In entsprechender Weise wurde das männliche Keimdrüsenhormon Testosteron $C_{19}H_{28}O_2$ in das Enol-acetat der Zusammensetzung $C_{23}H_{32}O_4$ (Formel II) übergeführt; naturgemäß wird unter den Bedingungen der Reaktion auch die ursprünglich vorhandene Hydroxylgruppe am C-Atom 17 acetyliert. Das Testosteron-diacetat (II) kristallisiert in rechtwinkligen Blättchen vom Schmp. 155° (unkorr.) und der optischen Drehung $[\alpha]_D^{20} = -151°$ (in Chloroform). Bei der hydrolytischen Spaltung bildet sich Testosteron zurück. Die physiologische Prüfung am Kapaun nach der Methode von BUTENANDT und TSCHERNING[1] ergab vorläufig, daß die Hahneneinheit um 125 γ liegt; die Wirksamkeit ist schwach protrahiert und erreicht ihren Höchstwert am 4. bis 5. Tag nach der Injektion. Im Allen-Doisy-Test an der kastrierten Maus erwies sich II in einer Dosierung von 2 mg (in 4facher Unterteilung in öliger Lösung) als völlig unwirksam. Die weitere physiologische Prüfung dieser und anderer Enolderivate ist im Gange. Die U.V.-Absorptionsmaxima von I und II bei 240 mμ lassen keine Entscheidung über die unbewiesene Lage der beiden konjugierten Doppelbindungen zu.

Die physiologischen Auswertungen am Kapaun und im Allen-Doisy-Test führten Frl. D. v. DRESLER und Frl. U. MEINERTS im Organ.-Chem. Institut der Techn. Hochschule Danzig aus; die Prüfung im Clauberg-Test verdanke ich Herrn Dr. HOHLWEG, Hauptlaboratorium der Schering-Kahlbaum A.G., Berlin.

Danzig-Langfuhr, Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule, den 13. Oktober 1936.

ULRICH WESTPHAL.

Seylers Z. **234**, 224 (1935). — K. MIESCHER, A. WETTSTEIN u. E. TSCHOPP, Schweiz. med. Wschr. **66**, 763 (1936).

[1] A. BUTENANDT u. K. TSCHERNING, Hoppe-Seylers Z. **229**, 167 (1934).

## Besprechungen.

BERTHO, A., und W. GRASSMANN, **Biochemisches Praktikum.** Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter u. Co. 1936. IX, 261 S., 33 Abbild. und 1 Klapptafel. 14 cm × 22 cm. Preis geb. RM 8.80.

Verff. behandeln in ihrem „Biochemischen Praktikum" in knapper einführender Form die Hauptprobleme der Biochemie und haben eine Reihe der wichtigsten biochemischen Methoden zusammengestellt, deren Durcharbeitung an bestimmten Aufgaben dem fortgeschrittenen, mit den Methoden der organischen Chemie vertrauten Studenten als Einführung in die biochemische Forschung dienen soll. Die Anordnung des „Biochemischen Praktikums" entspricht im wesentlichen der des „Praktikums des organischen Chemikers" von GATTERMANN-WIELAND. Nach einer allgemeinen Einleitung, in der ein kurzer Überblick über die chemischen Vorgänge in der Natur gegeben wird, bringen Verff. zunächst ein Kapitel *„Allgemeine Methodik"*, in dem die Besonderheiten der biochemischen Arbeitsweise erläutert werden. Beschrieben werden Thermostaten, p-Messung und -Einstellung nach verschiedenen Methoden sowie allgemeine Reinigungsverfahren, wie Dialyse, Ultrafiltration, Adsorption, Vorreinigung, Darstellung von enzymhaltigen Trockenpräparaten. Auch die Gewinnung der zur Adsorption verwendeten Tonerdegele wird genau angegeben. Es folgt der Hauptteil des Buches: *„Biochemische Stoffe und Umsetzungen"*, der gegliedert ist in *A. „Substrate"*, *B. „Enzymatische Hydrolysen"* und *C. „Atmung und Gärung"*. Unter A werden behandelt die Eiweißkörper, Kohlenhydrate, Nukleinverbindungen und Lipoide. In dem Abschnitt „Eiweißkörper" wird eine Übersicht über die wichtigsten Gruppen der in der Natur vorkommenden Eiweißstoffe gegeben; beschrieben werden qualitative Eiweißreaktionen, Methoden zum Nachweis und der quantitativen Bestimmung einzelner Eiweißbausteine, Bestimmung der Amino- und Carboxylgruppen sowie die Eiweißanalyse durch Ermittlung der N-Verteilung nach VAN SLYKE. Als lehrreiche Aufgaben aus dem Gebiet der Kohlenhydrate werden gestellt: Darstellung von Ascorbinsäure aus Paprika, von Lactoflavin aus Kuhmolke, von Insulin aus Pankreas. Unter den Reaktionen auf Kohlenhydrate wäre die allgemeine Naphthoresorzinreaktion auf Zucker entbehrlich, da sie unspezifisch ist; dagegen vermißt man die spezielle Naphthoresorzinreaktion auf Uronsäuren, eine Stoffklasse, die überhaupt nicht erwähnt ist. Sie sollte auch in einem einführenden Praktikum der Biochemie nicht fehlen, da drei Vertreter dieser Körperklasse Bausteine wichtiger Naturstoffe sind. Unter den quantitativen Verfahren zur Zuckerbestimmung ist leider die sehr bequem ausführbare und gute Resultate liefernde Methode nach LEHMANN-MAQUENNE nicht angegeben. Sie ist deshalb besonders wertvoll, weil sie auch in Fällen anwendbar ist, in denen die anderen Methoden versagen. Im Abschnitt Lipoide wird eine kurze Beschreibung der Fette, Wachse, Phosphatide, Cerebroside, Sterine, Gallensäuren, Sexualhormone, Carotinoide und des Vitamin A gegeben. Das Kapitel *„Enzymatische Hydrolysen"* umfaßt Proteasen, Carbohydrasen und kurz Esterasen; unter den letzteren wäre eine Anführung der Sulfatasen wünschenswert. Fast die Hälfte des vorliegenden Buches ist dem wichtigen Kapitel *„Atmung und Gärung"* gewidmet. Der 1. Abschnitt behandelt die biologische Wasserstoffaktivierung, Dehydrasen, Methylenblau- und Chinonatmung der Essigbakterien, Oxydations-Reduktionspotentiale und bringt eine genaue Beschreibung der manometrischen Messung des Gasstoffwechsels nach WARBURG. Es folgt die Schilderung der schwermetallhaltigen Oxydationsfermente Katalase, Peroxydase, Cytochrom sowie der Theorie der biologischen Sauerstoffaktivierung von WARBURG und der allgemeinen Theorie der biologischen Oxydation von HABER und WILLSTÄTTER. Der 3. Abschnitt „Die Glykolyse" bringt Ausschnitte aus der Chemie der alkoholischen Gärung und der tierischen Glykolyse. Lehrreich wären hier vielleicht einige präparative Aufgaben, wie z. B. die so leicht ausführbare Darstellung der Hexose-di-phosphorsäure oder der Phosphoglycerinsäure, ferner Isolierung der Brenztraubensäure. Auch carboxylatische Spaltungsversuche wären ebenso wie Vorschriften über phosphatatische und sulfatatische Hydrolysen geeignete Übungsaufgaben. Sie könnten unschwer in einer Neuauflage des trefflichen Buches Aufnahme finden, die sicherlich bald notwendig sein wird.

M. KOBEL, Berlin-Dahlem.

SÜRING, R., **Die Wolken.** Probleme der kosmischen Physik. Herausgegeben von Dr. CHR. JENSEN. Bd. XVI. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1936. XI, 122 S., 11 Abbild. und 4 Tafeln. 15 cm × 23 cm. Preis geh. RM 7.—, geb. RM 8.80.

Das vorliegende Wolkenbuch wendet sich sowohl

an die Liebhaber- wie an die Fachmeteorologen und will neue Freunde für das so interessante Studium der Erscheinungen des Wolkenhimmels werben. Es bleibt aber nicht wie so viele Werke dieser Art an den äußeren Erscheinungen der Wolkenformen hängen, sondern ist besonders bestrebt, die Physik der Wolken herauszuarbeiten. Der Verf. hat sich ein langes Meteorologenleben hindurch mit dem Studium der Wolken befaßt; an allen größeren internationalen Unternehmungen dieser Art ist er maßgeblich beteiligt gewesen, so daß er aus dem Vollen schöpfen und der Öffentlichkeit jetzt eine wohlabgerundete Bearbeitung des Problems vorlegen konnte.

Der Inhalt ist übersichtlich gegliedert. Der Leser wird zunächst mit den Grundbegriffen des Wasserdampfes, mit den thermodynamischen Grundlagen seiner Verteilung, mit den Gleichgewichtszuständen der Luft, den Kondensationsbedingungen und mit der Tatsache der Schichtbildungen und Gleitflächen bekanntgemacht. Die Wolkenformen und die Versuche der Wolkeneinteilung werden in ihrer historischen Entwicklung und nach dem jetzt international vereinbarten Schema dargestellt. Darüber hinaus werden weitere Ausführungen den besonderen Wolkenformen, wie den leuchtenden Nachtwolken, den hohen Perlmutterwolken, den Dämmerungs- oder Ultra-Cirren, den besonderen Cirrus-Formen, den Castellatus und Mammatus Bildungen, den Hinderniswolken und der Mehrfachschichtung der Wolken gewidmet. Überall bietet sich dabei Gelegenheit, auf weitere Forschungsprobleme aufmerksam zu machen.

In dem Abschnitt betitelt: „Physik der Wolken" versucht der Verf., den Zusammenhang zwischen Form der Wolken und physikalischem Zustand der Atmosphäre zu erörtern. Hier versagt aber noch unser Wissen von den hohen Schichten, und es ist nur festzustellen, daß man noch nicht über Teillösungen hinausgekommen ist. So besteht durchaus noch keine Klarheit darüber, wie thermodynamische Prozesse bei den Hauptwolkenformen, wie Cumulus und Stratocumulus, bestimmend mitwirken. Von den verschiedenen Versuchen, eine Wolkenklassifikation auf die physikalischen Eigenschaften der Wolken aufzubauen, werden Bergerons Einteilung nach den Wolkenelementen, die an die Gleitflächen sich anlehnende Klassifikation von Stüve und das auf der Witterungsfolge aufgebaute Wolkensystem von Ph. Schereschewsky und Ph. Wehrlé behandelt. An den Grenzflächen mit Temperatur- und Windsprüngen, wo in Schwingungen die Kondensationsgrenze überschritten werden kann, bilden sich die mannigfachen Abarten der sog. Wogenwolken. Optische Wirkungen werden in dem Irisieren der Wolken beschrieben.

Mit der Praxis der Wolkenbeobachtungen beschäftigt sich das Kapitel „Höhe und Bewegung der Wolken". Die verschiedenen Nephometer, Wolkenspiegel, die Wolkenphotographie, werden kurz dargestellt. Außerdem wird eine Auswahl der über die Höhe der Wolken und ihre geographische Verbreitung, über ihre vertikale Mächtigkeit, über die Neigung der Wolkenschichten, über täglichen und jährlichen Gang der Wolkenhöhe, über Zugrichtung und Geschwindigkeit der Wolken bekanntgewordenen Beobachtungsergebnissen mitgeteilt. Mehr klimatologisch eingestellt ist das letzte Kapitel des Buches, das Angaben über quantitative Wolkenverteilung und ihre Veränderungen im jährlichen Ablauf macht und auch die Wirkung schildert, die Wolken auf Wärmestrahlung und Helligkeit der Sonne und des Himmels ausüben.

Dem Rahmen der Schriftenreihe entsprechend, in der das Buch erschienen ist, ist sein Umfang nicht groß. Die eben gegebene stichwortartige Skizzierung seines Inhaltes läßt aber doch wohl bereits die Reichhaltigkeit des in ihm behandelten Stoffes ahnen. Dem, der sich weiter mit den angeschnittenen Problemen beschäftigen will, helfen die sorgfältig ausgewählten, zahlreichen Literaturnachweise weiter. Das Buch wird sicher sowohl in der Hand des Fachmannes als auch in der Hand des interessierten Laien den Zweck erfüllen, den, wie eingangs angedeutet, der Verfasser bei seiner Abfassung verfolgte. K. Knoch, Berlin.

DACQUÉ, E., **Organische Morphologie und Paläontologie.** Berlin: Gebr. Borntträger 1935. VIII, 476 S. und 27 Abbild. 18 cm × 26 cm. Preis geh. RM 30.—, geb. RM 32.20.

Nicht nur den Fachgelehrten, sondern auch weiten Kreisen biologisch interessierter Gebildeter ist der Verf. ebenso wie den sich mit „Naturphilosophie" Beschäftigenden gut bekannt. Dies gründet sich in erster Linie auf eine ganze Reihe mit „Urwelt, Sage und Menschheit" beginnender Bücher, in denen er sich vom Standpunkt der Metaphysik aus mit den Ergebnissen der üblichen „Abstammungs"- oder Deszendenzlehre auseinandersetzt. Hier ist er einer der wenigen, die sich ablehnend verhalten. Über diesen Büchern hat man vielleicht vergessen, daß Dacqué einer der ersten Paläontologen ist, und daß sich seine Kritik auf eine umfangreiche Kenntnis der heutigen und Vorweltorganismen stützt, also desjenigen Materials, das auch jeder Abstammungslehre zugrunde liegt. Wenn nun sein neuestes Buch wieder das Gewand reiner Wissenschaft trägt, so hängt es doch organisch mit jenen Vorgängern zusammen; es ist ohne sie gar nicht zu verstehen und stellt gewissermaßen die Krönung und wissenschaftlich kritische Fundierung jener dar. Für jede Deszendenzlehre spielt die Morphologie der Organismen eine entscheidende Rolle, sie steht daher auch bei Dacqué im Mittelpunkt aller Betrachtungen. Beschreibende, systematische und „idealistische" Morphologie liegen auf ganz verschiedenen Ebenen. Dies in klarer Weise herausgestellt zu haben, ist ein großes Verdienst. Der erste und entscheidende Platz kommt für Dacqué der idealistischen Morphologie zu. Sie sucht das Allgemeine, den *Typus* zu erkennen, der der Vielheit der realen Organismen zugrunde liegt, der sich in ihnen widerspiegelt, ohne gleich der Summe der Einzelorganismen, aber auch ohne eine aus diesen gewonnene Abstraktion zu sein. Das wird in immer neuer Formulierung dargelegt. Dieser Typus, die „Urform", auch das Urbildhafte oder die Formidee, ist also eine transzendental-metaphysische Größe, die hinter den Dingen und in ihnen ruhend, in den Einzelmanifestationen allein nicht faßbar, doch das wirklich Reale des Lebens ist. Dieses löst sich für Dacqué in eine Reihe solcher Typen auf, die nebeneinander stehen (Wirbeltier usw.), und in Untertypen zerfallen. Alle Abwandlungen der Organismen in Raum und Zeit bewegen sich immer nur im Rahmen ihres gegebenen Typus, mag es sich um Anpassung oder was immer handeln. Diese, für die übliche mechanistische Deszendenzauffassung (auch der Vitalismus wird hier eingeschlossen) allein die Grundlage aller Entwicklung, kann niemals das Hervortreten eines neuen Typus dartun. Gewiß lassen sich Formenreihen aufstellen, aber sie sind stets formal zu verstehen, und der Grundfehler aller Deszendenzanhänger besteht eben darin, in ihnen wirkliche Stammreihen zu sehen.

In diesem Rahmen werden alle Teilgebiete, der formalen wie konkreten Abwandlung der Organismen eingehend und kritisch abgehandelt, wobei das paläontologische Material weitgehend herangezogen wird. Diese kritische Klarstellung vieler Begriffe ist ein

großes Verdienst; sie verdient auch bei denen höchste Beachtung (viele werden es sein), die DACQUÉs letzten Voraussetzungen ablehnend gegenüberstehen. Das Kapitel z. B. über den Wirrwarr und den unlogischen Aufbau des sog. „Natürlichen Systems" ist ein Kabinettstück, ebenso der Abschnitt „Monophylie oder Polyphylie". Es ist ganz unmöglich, in einer kurzen Besprechung auf alle diese Dinge einzugehen.

Wer etwa das Buch mit dem zweiten Abschnitt (Deszendenztheorie und Morphologie) beginnt, könnte meinen, daß DACQUÉ von der üblichen Auffassung gar nicht so weit entfernt sei, denn er findet die gleichen Kategorien hier wie dort. Das ist dann aber reine „Formalphylogenie", die mit wirklicher Stammesgeschichte nichts zu tun haben soll. Diese müßte das Entstehen eines neuen Typus aus einem schon vorhandenen Typus darlegen, was sie niemals kann, zumal sie immer nur die somatischen, nie aber die „wirklichen" Gebilde des Keimplasmas erfassen kann. Die Annahme, daß es Zwischenformen gibt, ist ein fundamentaler Irrtum oberflächlicher Betrachtung. Archaeopteryx z. B. ist ein Reptil. Daß es vogelähnliche Züge aufweist, erklärt DACQUÉ aus der „Zeitformenbildung". Wenn die Zeit für das Auftreten eines neuen Typus gekommen ist, werden auch andere, schon vorhandene Typen von dieser Bildungstendenz ergriffen. So kommen jene, einen anderen Typus nachahmenden Formen zustande, die fälschlicherweise als Übergangsformen gedeutet werden. Auch mit den neuen Typen ist es ähnlich. „Der neue Typus wird in die Matrize des Alten gegossen, und so meint man, er müsse sich aus diesem physiologisch entwickelt haben." Und „mögen also Übergangsformen und Artreihen gefunden werden, soviel nur immer, so ist damit zwar wahrscheinlich gemacht und bewiesen, daß Umwandlungen des Artbildes stattfanden; aber es ist gar nichts bewiesen für das Entstehen der Grundorganisationen". Das bedeutet die Ablehnung der Deszendenz, soweit es sich um physische Abstammung handelt. „Doch soll damit nicht gesagt worden sein, daß nicht ein innerer einheitlicher Zusammenhang des organischen Reiches bestünde. Aber dieser ist nicht durch physiologische Deszendenz in äußerlich sichtbaren Reihen gegeben, sondern durch eine höhere Kategorie der Wirklichkeit, die wir innere Einheit genannt haben und womit wir in der Metaphysik der Frage stehen, die in einem rein naturwissenschaftlichen Buch vorläufig keinen Platz hat."

Dieses Ergebnis wird viele nicht befriedigen. Man muß natürlich zugeben, daß die Deszendenzlehre eine *Hypothese* ist, die versucht, die Ganzheit des Lebens in Raum und Zeit zu erfassen. In DACQUÉs Gebäude spielt sie höchstens eine beschränkte Rolle (im Rahmen des Typus), die zudem meist irreführend ist. Typus und Zeitformenbildung treten als echte Realitäten an ihre Stelle. Aber was ist Zeitformenbildung, in die nüchterne Alltagssprache übertragen, anders, als eine Umschreibung der Tatsache, daß zu gewissen Zeiten gewisse Formen in Erscheinung treten? Die Deszendenzhypothese versucht wenigstens (richtig oder falsch), dafür eine Erklärung zu geben. Das andere aber verzichtet darauf. Und wo sind die Grenzen der Typen? Gibt es einen Typus alles Lebenden? Das scheint DACQUÉ als zuweit gefaßt abzulehnen. Seine Grundtypen sind da oder sind nicht da, sie zerfallen in Untertypen usw. In welchem Rahmen wirkt die variable Gestaltung des Typus? Sind es z. B. „das Wirbeltier" oder „Fisch", „Amphibium", „Säuger" oder wieder Untertypen hiervon? In Ausspinnung früherer Gedankengänge („präadamitischer Mensch") wird dargelegt, daß diese Typen schon vom Beginn alles Lebens nebeneinander existiert haben, etwa präkambrisch, das Wirbeltier allerdings dann noch ohne festes Gerüst usw. Man kann das noch weiter zurückführen und kommt dann auf scheinbar gleiche und nur in der inneren Anlage verschiedene Typen. Nüchtern gesprochen, scheint mir das von einer polyphyletischen Deszendenzlehre doch wieder nur noch formal verschieden zu sein.

Vielleicht wird DACQUÉ hier sagen, daß ich eben gar nicht verstanden habe, worauf es ankommt. Ich kann ihm in der Tat aus einer geistigen Grundeinstellung heraus nicht folgen, und ich bin überzeugt, daß es manchem anderen auch so gehen wird. Aber niemand sollte eine solche Einstellung dazu veranlassen, voreingenommen an das Buch heranzugehen. Nicht nur die sprachliche Darbietung des schwierigen Stoffes, sondern auch die klare Herausarbeit der Probleme und Schwierigkeiten macht die Lektüre zu einem Genuß. Tot ist die Vorstellung der Deszendenz auch jetzt noch lange nicht. Aber gerade ihre Anhänger werden gut tun, an Hand der Kritik DACQUÉs die logischen Grundlagen ihrer eigenen Stellung zu prüfen und erneut zu fundieren.

R. KRÄUSEL, Frankfurt a. M.

THIENEMANN, A., **Die Bedeutung der Limnologie für die Kultur der Gegenwart.** Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung 1935. 31 S. 16 cm × 24 cm. Preis geh. RM 1.20.

Die Limnologie ist als selbständige Wissenschaft sehr jung und das Verständnis für ihre Ziele und Aufgaben noch keineswegs Gemeingut auch der naturwissenschaftlich Gebildeten. Die einen halten die Registrierung der im Wasser lebenden Pflanzen- und Tierarten für den Endzweck; andere fragen wiederum zweifelnd nach dem praktischen Wert der vielfach langwierigen und mühsamen Untersuchungen. Es ist deshalb sehr zu begrüßen, daß der Verf. in seiner temperamentvollen Art und klaren Darstellungsweise das Wesen der „Wissenschaft von der Ganzheit der Binnengewässer" in der vorliegenden, kleinen Schrift, die einem in Lund (Schweden) gehaltenen Vortrag ihre Entstehung verdankt, vor einer breiteren Öffentlichkeit überzeugend dargelegt hat. Nach einer kurzen Skizzierung der Entwicklung dieses Forschungszweiges wendet sich Verf. zunächst seinen praktischen Ergebnissen, der angewandten Limnologie zu und bespricht deren Bedeutung für die Wirtschaft, die Hygiene und die Technik. Ein zweiter Teil behandelt die theoretische Limnologie. Verf. umreißt das Wesen dieser Wissenschaft, die, in der Geographie und Geologie, in der Physik und Chemie, in der Biologie wurzelnd als synthetische Disziplin das Gewässer als „Einheit von Lebensraum und Lebenserfüllung" zu erfassen versucht. An dem Beispiel der Seentypen und deren Stoffumsatz wird diese Betrachtungsweise näher erläutert. Ein Schlußkapitel zeigt die kosmische Verflechtung des limnologischen Geschehens, seine Abhängigkeit vom Rhythmus der Tages- und Jahreszeiten und darüber hinaus auch längerer Klimaperioden. Von besonderem Interesse sind hier die Untersuchungen von SCHOSTAKOWITSCH, welche den 11jähr. Rhythmus der Sonnenfleckenperiode über Jahrhunderte hinweg aus der Sedimentschichtung der Binnenseen ablesen konnten. In der bewußten Betonung der Synthese, die jedoch keine Vernachlässigung des grundlegenden analytischen Schaffens zur Folge haben darf, sieht Verf. das Wesen der heutigen Wissenschaft von den Binnengewässern.

F. RUTTNER, Lunz.

BÖHNER, KONRAD, **Geschichte der Cecidologie.** Herausgegeben von der „Gesellschaft für Geschichte der Pharmacie". Mittenwald: A. Nemayer. Bd. I:

1933. 466 S.; Bd. II: 1935ff, 752 S. und 165 Abbild.[1] 19 cm × 25 cm. Preis (vollständig) RM 70.—.

Dieses Werk, das BÖHNER, Apotheker i. R. zu Nürnberg, dem Andenken seiner beiden einzigen, im Weltkriege heldenhaft gefallenen Söhne widmete, behandelt auf Grund über 15jähriger Forschungen die bisher sehr vernachlässigte Geschichte der Pflanzengallen (griechisch κηκίς = kekís; lateinisch galla) in allseitig erschöpfender und geradezu vorbildlicher Weise; es wäre daher eingehendster Besprechung würdig, aber der große Umfang von über 1200 S. verbietet es leider, an dieser Stelle mehr als flüchtige Hinweise auf den unglaublich reichen und mannigfaltigen Inhalt zu geben. Den Bd. 1 eröffnet die von einem alten Freunde BÖHNERS, FELIX VON OEFELE (derzeit in New York), verfaßte Vorgeschichte der Cecidologie im alten Orient (64 S.), in der dieser um die Erforschung des sumerischen, babylonischen und assyrischen Zeitalters so hochverdiente Gelehrte die insbesondere in Babylonien verbreiteten Kenntnisse über die Pflanzengallen (namentlich die Eichengallen) und über ihre Verwendung als Gerbstoffe, Beizen und Heilmittel darlegt. Ein Hauptabschnitt (fast 400 S.) behandelt dann die älteren Ansichten über die Entstehung der Gallen und ihre tierischen Bewohner, über die Beziehungen letzterer zu den als „Nüsse" oder „Früchte" besonderer Art betrachteten Auswüchsen, und über die Anschauungen, die sich, von den griechischen Ärzten und Naturforschern an, auf dem Wege durch die römischen, byzantinischen und später arabischen Kompilationen bis zu den früh- und spätmittelalterlichen Autoren fortpflanzen, ja bis zu den neuzeitlichen (Grenze im 16. Jahrhundert etwa CLUSIUS), und ihre Berichtigung erst durch die Beobachtungen und Arbeiten jener so verdienstvollen Forscher erfahren, die sich des um 1600 erfundenen Mikroskops zu bedienen wissen. So vielseitig auch die Bedeutung ist, die den Gallen in der Medizin, Pharmazie und Chemie, in Gewerbe und Technik, in Handel und Verkehr zukommt (vgl. z. B. die Apothekertaxen!), so vollziehen sich doch die Fortschritte aller einschlägigen Erkenntnisse auch seit 1600 nur äußerst langsam, wovon u. a. auch die merkwürdige Rolle zeugt, die die Gallen in der Volksmeinung fortspielen, so in Sachen des Aberglaubens, des Sprichwortes und des Heilschatzes; erst nach etwa 1800 kommt es zu einer wirklich ausreichenden, die sämtlichen gallentragenden Pflanzen umfassenden Systematik. Ihrer Darlegung ist der Bd. II gewidmet, der die Botanik und Entomologie mitumfaßt, und auf nahezu 700 S. die Gallen in alphabetischer Ordnung nach ihren Wirtspflanzen (dem natürlichen System gemäß) sachlich und geschichtlich erörtert. Wie in Bd. 1, so sind auch hier Reichhaltigkeit und Genauigkeit der Darstellung, Kennzeichnung der Autoren und ihrer Schriften, Fülle der Belege in den Originalsprachen usf., wahrhaft bewunderungswürdig; als Beilagen folgen noch 50 S. Anhänge, Ergänzungen (bis 1934), Berichtigungen, und vier Namen- und Sachregister (35 S.). Mit den Worten „Quantum est quod nescimus" beschließt der unermüdliche Verfasser sein an Umfang des Gebotenen und Gewissenhaftigkeit der Darstellung unübertreffliches Buch, das, obwohl ein Spezialwerk, doch *jeden* der Naturwissenschaft Beflissenen ganz außerordentlich fesseln und anregen wird, denn es ist wirklich, wie der Titel verspricht, „ein Beitrag zur Entwicklungsgeschichte naturwissenschaftlicher Forschung". Druck und Ausstattung sind hervorragend, namentlich auch was die 165 Abbildungen betrifft, die größtenteils den für den Laien fast unzugänglichen alten Pflanzenbüchern entnommen sind; aufrichtiger Dank gebührt der „Gesellschaft für Geschichte der Pharmacie", die die Herausgabe überhaupt erst ermöglichte.

EDMUND O. VON LIPPMANN, Halle. a. d. S.

GÖTZ, WILHELM, und ALOIS KOSCH, **Was fliegt denn da? Das neue, vollständige Taschenbuch aller Vogelarten Mitteleuropas.** Stuttgart: Franckhsche Verlagshandlung 1936. 48 S., 24 vielfarbige und 3 einfarbige Tafeln. 12 cm × 20 cm. Preis kart. RM 3.—, geb. RM 4.—.

Endlich ein kleines, handliches, sehr billiges Buch, das in 291 farbigen und 36 einfarbigen Bildern sämtliche Vogelarten, die man in Deutschland als Brutvögel, Wintergäste, Durchzügler und Irrgäste antreffen kann, darstellt. Bei jedem Bilde sind die ungefähre Größe, die Kennzeichen, die Besonderheiten, die Stimme, das Vorkommen sowie der deutsche und der wissenschaftliche Name angeführt, so daß sich der vogelkundlich wenigstens ein bißchen geschulte Laie eine Vorstellung aller Arten machen und sie größtenteils auch wirklich erkennen kann. In dankenswerter Weise sind nicht nur die Männchen im Prachtkleide, sondern auch die Weibchen, wenn sie von diesen verschieden sind, abgebildet und Schemen der wichtigsten Flugbilder gegeben worden.

Einen allzu strengen Maßstab darf man des sehr billigen Preises wegen natürlich nicht anlegen, insbesondere kommt die Farbtönung mancher Arten im Druck nur recht unvollkommen heraus, denn viele sind zu blaß, zu grün oder zu rot geraten (s. z. B. Erlenzeisig, Kernbeißer und Seidenschwanz, dessen schönes Braunrötlich einem unscheinbaren Grau Platz machen mußte). Die Jugendkleider fehlen häufig (Nachtigall, Gartenrotschwanz, Blaukehlchen, Schwäne u. a.), auch wenn sie von den Kleidern der Alten stark abweichen; und dasselbe gilt für die Sommerkleid-Erpel. Die Bilder sind, wie vor dem Vorwort erwähnt wird, nach Originalzeichnungen von WILLY GOERTZEN und RUDOLF OEFFINGER angefertigt, und zwar zum Teil sehr gut, zum Teil aber auch in Stellung und Haltung wenig dem Leben entsprechend, wie z. B. die Schneegans und das Weißsternige Blaukehlchen. Vielfach sind, und das soll kein Tadel sein, gute photographische Abbildungen genau übernommen worden, so aus meinen „Vögeln Mitteleuropas" (s. z. B. Haus- und Feldsperling, Amsel, Trappe u. a.). Bei der Darstellung des Mauerseglers ist insofern ein Irrtum untergelaufen, als dieses Tier im Gegensatze zu den Schwalben ja gerade nicht auf einem Draht sitzen, sondern nur liegen, fliegen oder angeklammert hängen kann. O. HEINROTH, Berlin.

EBERLE, G., **Aus Ostpreußens Pflanzenwelt.** Königsberg i. Pr.: Gräfe & Unzer 1936. 72 S. (24 S. Text u. 48 S. Abbild.). 15 cm × 22 cm. Preis br. RM 2.50.

Die Verhältnisse der Kriegs- und Nachkriegszeit haben es mit sich gebracht, daß für weite deutsche Kreise Ostpreußen gleichsam erst neu entdeckt, aus einem kaum mehr als dem Namen nach bekannten geographischen Begriff zu einem eigenen Erlebnis wurde, und daß der landschaftliche, geschichtliche und völkische Charakter des Landes das ihm seinem Wesen nach zukommende Interesse auf sich zu ziehen und Allgemeingut zu werden begann. Es ist erfreulich, daß die in diesem Zusammenhange entstandene vielseitige landeskundliche Literatur mit dem vorliegenden Heft auch der an bemerkenswerten Erscheinungen und stiller Schönheit reichen Pflanzenwelt Ostpreußens Berücksichtigung zuteil werden läßt, dem an diesen Dingen nicht achtlos vorübergehenden Naturfreunde

[1] Bd. 2, zweite Hälfte, ist noch nicht ausgegeben. Die Korrekturbogen verdankt Ref. der Güte des Herrn Verfassers und Verlegers.

die Möglichkeit etwas tieferen Eindringens gewährt und zugleich in dem reichen Bildmaterial eine bleibende Erinnerung an das Gesehene mitgibt. In insgesamt 83, fast ausnahmslos ausgezeichneten Naturaufnahmen, neben einigen Landschaftsbildern, hauptsächlich solchen von Einzelarten, zeigt Verf. eine angemessen getroffene Auswahl von charakteristischen Vertretern der Pflanzenwelt seiner Heimat, während der einleitende Text dazu bestimmt ist, eine Einführung in das allgemeine pflanzengeographische Wesen der ostpreußischen Pflanzenwelt zu geben und das Wichtigste über die formationsbiologische und florengeschichtliche Stellung der abgebildeten Arten in einer für weitere Kreise verständlichen, fesselnd geschriebenen Form zu vermitteln. Wenn Ref. sich in dieser Hinsicht auch nicht mit allem, was Verf. schreibt, restlos einverstanden erklären kann, so steht er doch nicht an, das Büchlein als eine recht erfreuliche und auch dem Fachbotaniker manches bietende Bereicherung der Literatur anzuerkennen.

W. Wangerin, Danzig-Langfuhr.

## Pflanzengeographische Mitteilungen.

Zur **Ökologie der Moorvegetation** hat E. Kivinen [Über Elektrolytgehalt und Reaktion der Moorwässer, in Bull. Soil Division Centr. Agric. Experim. Stat. Finland **38** (1935)] einen wichtigen Beitrag geliefert. In der zumeist gebräuchlichen, hauptsächlich von C. A. Weber und H. Potonié begründeten Einteilung der Moore in eu-, meso- und oligotrophe Moore kommt die Rolle, welche die im Torf bzw. in den Moorwässern enthaltenen Nährstoffmengen für das Gedeihen der Moorpflanzenarten und damit für die Ausbildung der Moorpflanzenvereine spielen, deutlich zum Ausdruck; doch lagen bisher nur verhältnismäßig wenige genaue Analysen der Zusammensetzung von Moorwässern vor, aus denen vor allem der sehr geringe Nährstoffgehalt der aus Hochmooren entnommenen Wasserproben gegenüber solchen, die aus seggen- und braunmoosbewachsenen Mooren entstammten, klargestellt wurde. Es fehlte weiterhin ein umfassenderes Zahlenmaterial, durch das die aus vergleichenden Beobachtungen am natürlichen Standort gezogenen Schlüsse belegt wurden und das vor allem auch einen genaueren Einblick in das Verhalten der einzelnen Arten und die bei ihnen vorkommenden Amplituden vermittelte; auch die Beziehungen zwischen dem Nährstoffgehalt und dem in neuerer Zeit stark in den Mittelpunkt des Interesses gerückten und vielfach untersuchten Reaktionswert des Wurzelbodens bedurften noch einer eingehenderen Klärung. Beides wird durch die obengenannte Arbeit von Kivinen geleistet, die dadurch nicht nur für die allgemeine Ökologie der Moorpflanzen von Bedeutung ist, sondern, da es sich zum überwiegenden Teile um die auch auf unseren Mooren vorkommenden Arten handelt, auch für deren spezielle Kenntnis unmittelbar ausgewertet werden kann. K. hat bei seinen Untersuchungen einen grundsätzlich neuen Weg eingeschlagen, indem er von einer bis ins einzelne gehenden Analyse der in den Moorwässern gelöst enthaltenen Stoffe absieht und sich statt dessen mit der Erfassung ihres Gesamtelektrolytgehaltes begnügt, der durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit ermittelt werden kann, nachdem vorher an einer Anzahl von Proben festgestellt worden war, daß der auf Grund der elektrischen Leitfähigkeit berechnete Elektrolytgehalt gegenüber der analytisch ermittelten Menge der im Wasser aufgelösten anorganischen Stoffe nur ganz geringfügige Abweichungen zeigt. In gewissen Fällen (bei einer Reaktion des Wassers unter $p_H$ 5,0) war es nötig, die auf die H-Ionen entfallende elektrische Leitfähigkeit von dem gemessenen elektrischen Leitvermögen des Moorwassers in Abzug zu bringen, um vergleichbare Zahlen zu erhalten. Zum Zweck der leichteren Vergleichbarkeit werden alle Leitfähigkeitszahlen auf die in Milligramm ausgedrückte Konzentration einer $CaCl_2$-Lösung umgerechnet; denn da die durchschnittliche Beweglichkeit der in den Moorwässern vorhandenen Kationen derjenigen der Ca-Ionen ganz nahe kommt und auch die der wichtigsten Anionen keine starke Abweichung zeigt, so kann angenommen werden, daß die Gesamtkonzentration der Elektrolyte in den Moorwässern fast ebenso groß ist wie diejenige einer $CaCl_2$-Lösung von gleicher elektrischer Leitfähigkeit. Auf diese Weise war es möglich, die Untersuchungen am Standort selbst vorzunehmen und eine sehr große Zahl von Probeflächen (insgesamt 138) aus den verschiedensten Moortypen unter gleichzeitiger Bestimmung auch des $p_H$-Wertes der Moorwässer zu bearbeiten. Aus den Untersuchungen ergibt sich zunächst ein deutliches Bild von dem Einfluß der leichtlöslichen Pflanzennährstoffe des das Moor umgebenden Mineralbodens auf den Elektrolytgehalt der Moorwässer; ein Zeichen für diesen Einfluß ist u. a. auch die Tatsache, daß der Elektrolytgehalt des Moorwassers am Rande des Moores in der Nähe des Mineralbodens meist bedeutend größer als weiter mooreinwärts ist; auf den mittleren Teilen von Hochmooren, die ihre Feuchtigkeit in der Hauptsache in Form von Regen bekommen, ist ein Einfluß des umgebenden Mineralbodens oft gar nicht mehr zu bemerken. Diese rasche Abnahme des Elektrolytgehaltes des Moorwassers vom Rande des Moores nach seiner Mitte zu beruht vorzugsweise darauf, daß die im Wasser vorhandenen Kalk- und Magnesiumbestandteile größtenteils im Torf teils durch Absorption, teils durch Neutralisierung der in ihm enthaltenen Säuren haften bleiben; infolgedessen sind auch die an den Rändern der Moore entstandenen Torfe oft kalkreicher als die in der Moormitte gebildeten und besitzen erstere auch eine schwächer saure Reaktion als letztere. Ausnahmen von dieser Regel werden hauptsächlich in sehr quellenreichen Gegenden beobachtet; das Wasser von Mooren, die in unmittelbarem Zusammenhang mit Gewässern stehen, ist von ziemlich derselben Beschaffenheit wie diese selbst. Hinsichtlich des Verhaltens der Moortypen ergibt sich, daß die Wässer der Reiser- und Weiß- (Sphagnum-) Moore im allgemeinen weniger als 25 mg/l an Elektrolyten enthalten, wogegen das Wasser der verschiedenen Braunmoore meist mehr als 40 mg/l und oft sogar über 100 mg/l an Elektrolyten enthält; bisweilen sind allerdings auch die Braunmoore elektrolytarm, doch werden sie dann von fließendem Wasser benetzt, so daß hier durch das ständige Fließen des Wassers dem Moor doch eine hinlängliche Pflanzennährstoffmenge zugeführt wird. Was die Reaktion angeht, so ist das Wasser der Reiser- und Weißmoore im allgemeinen sehr sauer ($p_H$ im Mittel 4,8—4,9), das der Bruchmoore weniger sauer (Mittelwert 5,2) und das der Braunmoore im Durchschnitt ($p_H$ 6,0) nur schwach sauer. Die einzelnen Moorpflanzenarten — es soll hier nur auf die Blütenpflanzen der Moore Bezug genommen werden, da ein Eingehen auch auf die die Torf- und Laubmoose betreffenden Feststellungen zu weit in die Einzelheiten führen würde, ohne grundsätzlich Neues zu ergeben — lassen sich nach dem Elektrolytgehalt des Wassers an ihren Standorten in 3 Gruppen einteilen, von denen die erste, die man auch oligohal nennen könnte, Arten umfaßt, an deren Standplätzen das Wasser meist

weniger als 30 mg/l Elektrolyte enthält. Hierher gehören z. B. die Blasenbinse (*Scheuchzeria palustris*) mit einer Variationsbreite von 7,6—29,2, das gleichfalls für oligotrophe Moore charakteristische scheidige Wollgras (*Eriophorum vaginatum*) mit einer Variationsbreite von 1,7—65,0 (dabei aber 25 von 31 untersuchten Standorten mit weniger als 30 mg/l) und eine Anzahl von Zwergsträuchern (Reisern), wie das Heidekraut (*Calluna vulgaris*), die Heidel- und Preißelbeere (*Vaccinium Myrtillus* und *V. vitis idaea*), die Krähenbeere (*Empetrum nigrum*), der Porst (*Ledum palustre*) und von Krautpflanzen u. a. noch die Moltebeere (*Rubus chamaemorus*). Die 2. Gruppe umfaßt Pflanzen, deren Standorte ihre Feuchtigkeit durch Wässer von stark schwankendem Nährstoffgehalt erhalten, die also gegen den Elektrolytgehalt in weitgehendem Maße unempfindlich sind und insofern euryhal genannt werden können; das Minimum liegt hier zwar durchweg noch bei Werten unter 15 mg/l, das Maximum aber beträgt teilweise sogar mehr als 90 mg/l. Hierher gehört neben zahlreichen Seggen (*Carex*-Arten, u. a. auch *C. limosa* mit der Variationsbreite 12,0—66,0) die Zwergbirke (*Betula nana*), die Moosbeere (*Vaccinium Oxycoccos*), das vielährige Wollgras (*Eriophorum polystachyum*), der Sonnentau (*Drosera rotundifolia*), der Fieberklee (*Menyanthes trifoliata*), der Moor-Rosmarin (*Andromeda polifolia*) usw. Die 3. Gruppe endlich wird von Pflanzen gebildet, an deren Standorten das Wasser meist verhältnismäßig elektrolytreich ist und nur in wenigen Ausnahmefällen das Minimum noch der Klasse von weniger als 15 mg/l angehört; zu ihr gehören z. B. das Pfeifengras (*Molinia coerulea*), das breitblättrige Wollgras (*Eriophorum latifolium*), gleichfalls zahlreiche Seggen, das Schilf (*Phragmites communis*), das fleischfarbige Knabenkraut (*Orchis incarnata*) usw. Auch nach dem $p_H$-Wert der Moorwässer an den betreffenden Standorten (die Reaktion der Moorwässer ist im allgemeinen schwächer sauer als die der Torfe) läßt sich eine Dreiteilung vornehmen, wobei die 1. Gruppe die stark azidophilen Arten umfaßt ($p_H$ durchschnittlich weniger als 5,0, Schwankungsbereich 4,0—5,9), die 2. Gruppe die euraziden Arten, deren Standorte Grundwasser von recht verschiedener Reaktion (Schwankung von 4,0—7,2, Mittelwert über 5,0) aufweisen, und die 3. die sehr schwach azidophilen Arten (Mittelwert 5,8, Schwankungsbereich meist zwischen einem oberhalb 5,0 gelegenen Minimum bis 6,8). Im großen und ganzen decken sich die beiden Einteilungen, d. h. es sind die gleichen Arten, welche jeweils in der 1., 2. und 3. Gruppe erscheinen; immerhin gilt das nicht ganz ausnahmslos, denn das euryhale *Vaccinium Oxycoccos* ist stark azidophil, das ebenfalls euryhale *Eriophorum gracile* schwach azidophil und *Molinia coerulea* auf größere Elektrolytmengen angewiesen, aber gegen Säuerung weitgehend unempfindlich.

Sowohl nördlich (Pineta di San Vitale) wie südlich (Pineta di Classe) der Stadt ziehen sich parallel zur Küste in einem mehrere Kilometer langen und durchschnittlich 1—1,5 km breiten Streifen die berühmten **Pinienwälder von Ravenna** hin, deren Besuch zu den stärksten Eindrücken gehörte, die die 7. Internationale pflanzengeographische Exkursion durch das nördliche Mittelitalien den Teilnehmern vermittelte. Nunmehr liegt von P. ZANGHERI, der bei den damaligen Ausflügen die Führung hatte, als Frucht langjähriger, mühevoller Untersuchungen eine stattliche und reich ausgestattete Monographie (Flora e vegetazione delle Pinete di Ravenna, Forlì 1936, 421 S. mit 4 Tafeln und zahlreichen Vegetationsbildern) dieser einzigartigen Wälder vor, die als eine der besten und gründlichsten in letzter Zeit erschienenen Vegetationsmonographien gewertet zu werden verdient. Der allgemeine Teil beginnt mit einer Übersicht über das, was aus älteren historischen Quellen über diese auf altem Dünenboden stockenden Wälder bekannt ist, und verfolgt ihre Geschichte bis in die Gegenwart, in der dieselbe nun hoffentlich endgültig aufgehört hat, eine Leidensgeschichte zu sein, wie sie es noch bis in das erste Viertel des gegenwärtigen Jahrhunderts hinein leider gewesen ist. Daran schließt sich eine instruktive Schilderung der eng mit dem Vorschieben des Po-Deltas verbundenen Entstehung des Geländes und eine Darstellung der topographischen, edaphischen und klimatischen Verhältnisse. Der spezielle Teil beginnt mit einem umfassenden, auch die ökologischen Merkmale und die pflanzengeographische Zugehörigkeit der einzelnen Arten berücksichtigenden Florenkatalog, an den sich weiterhin die Vegetationsbetrachtung anschließt. In dieser hat Verf. in geschickter Weise die grundlegende Übersicht über den Charakter der Baum-, der Strauch- und Lianen- und der Krautvegetation von der eingehenden, in zahlreichen Tabellen niedergelegten Darstellung der Ergebnisse der speziellen Vegetationsanalyse getrennt und dadurch einen hohen Grad von Übersichtlichkeit erzielt. Von besonderem Wert sind die beiden farbigen Vegetationskarten, die, ursprünglich im Maßstab 1 : 8000 entworfen, beim Druck leider auf 1 : 14000 verkleinert werden mußten, auch so aber noch nicht nur eine gute Übersicht, sondern bei genauerer Betrachtung auch eine Fülle von Einzelheiten vermitteln; mit besonderer Deutlichkeit tritt auf ihnen der Wechsel von mit geschlossenem Wald bedeckten alten Dünenrücken und von feuchteren, nur teilweise bewaldeten Depressionen hervor. Die eingehende Erörterung des Zusammenhanges zwischen Milieubedingungen und Vegetation, wie sich derselbe auf einem vom vegetationslosen Vorstrande durch die jüngsten Dünen bis zum landseitigen Binnenrande des Waldes gelegten Profil darstellt, läßt insbesondere auch den Einfluß des Salzgehaltes, der allmählich fortschreitenden Entsalzung und Entkalkung des Bodens und der durch den Wald bewirkten Humusproduktion deutlich hervortreten; auch die Analyse des Artenbestandes auf Grund der RAUNKIAERschen biologischen Typen erweist sich als aufschlußreich, sie lehrt insbesondere, daß das einen relativ kontinentalen Charakter besitzende Klima biologisch eine gewisse Mittelstellung zwischen einem Hemikryptophyten- und einem Therophytenklima einnimmt. Endlich gelangen im Schlußkapitel auch noch die florengeschichtlichen Probleme zu ausführlicher Besprechung. Von allgemeinerem Interesse ist hier namentlich der Nachweis, daß die Pinie (*Pinus Pinea*) hier nicht ursprünglich einheimisch, sondern erst während des Mittelalters durch den Menschen eingeführt worden ist; nicht nur ihre mit dem herrschenden Klima nicht voll harmonierenden Lebensbedürfnisse weisen darauf hin, sondern insbesondere auch die Tatsache, daß sie sich nur durch die ihr vom Menschen zuteil werdende Pflege dauernd zu erhalten vermag, sich selbst überlassen dagegen der Stieleiche (*Quercus robur*) erliegt, die als der eigentlich maßgebende Baum (Eichenklimax) angesehen werden muß und neben der Pinie die in der Baumschicht dominierende Komponente darstellt; einer ihrer am meisten charakteristischen Begleiter in den älteren Waldteilen ist der Adlerfarn (*Pteridium aquilinum*). Da nun anderseits den historischen Quellen zufolge auch schon in den ersten Jahrhunderten unserer Zeitrechnung eine Kiefernart wenigstens lokal eine gewisse Rolle gespielt haben muß und die pollenanalytisch für das frühe Postglazial nachgewiesene gemeine Kiefer (*Pinus silvestris*) dafür kaum in Betracht kommt, so vermutet Verf. aus

pflanzengeographischen Gründen hinter jener Kiefernart die Schwarzkiefer (*Pinus nigra*), die anderwärts im nördlichen Küstengebiete der Adria auch gegenwärtig noch vorkommt. Im übrigen interessiert in florengeschichtlicher Hinsicht besonders einerseits das Vorhandensein eines gewissen Kontingentes von mikrothermen Arten, deren Ansiedlung im Gebiet wohl noch auf die pleistozäne Klimaverschlechterung zurückgeht, und anderseits die Tatsache, daß die mediterranen Florenbestandteile nur etwa ein Drittel des gesamten Artenbestandes ausmachen; für sie läßt sich eine von Süden her erfolgte Einwanderung teilweise auch noch in dem gegenwärtigen Verbreitungsbilde erkennen.

In einer „Beiträge zur Begriffsbildung und Umgrenzung einiger **Florenelemente Europas**" betitelten Arbeit [Beih. z. Bot. Zbl. 53, Abt. B, 330—404 (1935)] erörtert H. STEFFEN zunächst einige allgemeinere, begriffliche und terminologische Fragen, die mit dem Begriff „Florenelement" und seinen verschiedenen Bedeutungen als geographisches, genetisches, historisches usw. Element zusammenhängen, um daran eine in mehrfacher Hinsicht recht verdienstliche kritische Durcharbeitung der Umgrenzung bestimmter geographischer Elemente anzuschließen. Am eingehendsten gestaltet sich diese Erörterung für das pontische Florenelement als dasjenige, bei dem die Verhältnisse noch am wenigsten geklärt sind und die Meinungen am weitesten auseinandergehen. Mit Recht definiert Verf. das pontische Florengebiet so, daß seine nördliche Begrenzung in Rußland dorthin verlegt wird, wo die Grassteppen allmählich aufhören und durch den Eichenmischwald ersetzt werden, während es im Westen noch die rumänischen Steppen und die beiden ungarischen Tiefebenen einschließt und im Süden bis an die Nordhänge des Kaukasus und die Küsten des Schwarzen Meeres reicht. Die Grassteppen Sibiriens, die sich mit einigen Unterbrechungen bis zum Baikalsee und darüber hinaus erstrecken, haben zwar mit den südrussischen eine recht große Zahl gemeinsamer Arten, doch verlaufen in der Nähe des Urals so viele Artgrenzen, daß dieses Gebirge als Scheide zwischen einem westlichen und einem östlichen Grassteppengebiet angesehen werden muß, von denen nur dem ersten der Name „pontisch" beigelegt werden darf. Beide zusammen gehören nach Ansicht des Verf.s, der damit die Auffassung ENGLERS wieder zur Geltung zu bringen versucht, dem großen eurosibirischen Florenreich an; die entgegenstehende neuere Auffassung von RIKLI, BRAUN-BLANQUET und EIG, welche die genannten Steppengebiete mit dem zentralasiatischen Florenreich vereinigen, wird, ohne das Vorhandensein zahlreicher Wechselbeziehungen (meist Ausstrahlungen aus Innerasien) in Abrede zu stellen, wegen der grundlegenden Verschiedenheit des durch eine große Zahl von eigentümlichen Arten und Gattungen ausgezeichneten zentralasiatischen Florenreiches von dem eurosibirischen abgelehnt; eine für die Arten der Steppenassoziationen Bessarabiens, das im pontisch-pannonischen Gebiet eine ungefähr zentrale Lage einnimmt, durchgeführte Auszählung zeigt, daß die Verbindungsgruppe mit Zentralasien zahlenmäßig sogar derjenigen mit dem Mittelmeergebiet erheblich unterlegen ist. Um eine möglichste Bereinigung des pontischen Florenelementes unter Ausschließung zahlreicher, ihm oft, aber zu Unrecht zugerechneter Arten herbeizuführen, werden vom Verf. folgende Artenlisten zusammengestellt: 1. Arten der Steppen und ähnlicher Formationen mit Verbreitung über mehrere Florengebiete, darunter auch Mitteleuropa. 2. Pontisch-sibirische Arten. 3. Pontisch-mediterrane Arten. 4. Vom Mittelmeergebiet bis nach Sibirien (Zentralasien) verbreitete Arten. 5. Arten der aralokaspischen (bzw. innerasiatischen) Gruppe und Verbindungsgruppe. 6. Arten der pontisch-kaukasischen und -transkaukasischen Gruppe. 7. Die eupontische Untergruppe, d. h. Arten, die auf das pontische Gebiet unter Ausschluß Rumäniens und Ungarns entweder beschränkt sind oder es doch nur so unbedeutend überschreiten, daß sie außerhalb desselben als Ausstrahlungen gelten müssen. 8. Die pannonische Untergruppe. 9. Die dem südrussischen und pannonischen Steppengebiet gemeinsamen und eigentümlichen Arten. Das pontische Florenelement, dessen Selbständigkeit Verf. früher überhaupt zu negieren geneigt war, kann dem oben Gesagten zufolge nur auf die Gruppen 7—9 begründet werden; zu ihnen kommt noch eine vom Verf. als eurypontische Gruppe bezeichnete Anzahl von Arten hinzu, die zwar teilweise in ihrer Verbreitung erheblich über die Grenzen des pontischen Gebietes hinausgehen, dabei aber doch deutlich eine zunehmende Auflockerung und Auflösung der Areale erkennen lassen und anderseits ebenso deutlich in den Steppen von der Donau bis zum Schwarzen Meer und bis zum Ural ihr Hauptverbreitungsgebiet haben. Wenn man vielleicht auch im einzelnen bezüglich der Zuordnung mancher Arten abweichender Ansicht sein kann — die Auffassung darüber, wo die Grenze zwischen „Ausstrahlungen" und „Verbindungsarten" zu ziehen ist, wird ja naturgemäß kaum durch völlig objektiv feststellbare Kriterien zu stützen sein —, so hat Verf. doch jedenfalls mit dieser Untersuchung der Forschung einen wesentlichen Dienst geleistet. Dies gilt auch insofern, als er weiterhin auch noch die Notwendigkeit einer scharfen Trennung der pontischen Arten von den früher oft damit vermischten dazischen und mösischen bzw. illyrischen näher beleuchtet. Auch dem in neuerer Zeit von verschiedenen Autoren behandelten atlantischen Florenelement widmet Verf. beachtenswerte Ausführungen; die von ihm vorgeschlagene Gliederung desselben gestaltet sich folgendermaßen: I. Das atlantische Florenelement im eigentlichen Sinne, Arten umfassend, die entweder auf die Landstriche an den Küsten des Atlantischen Ozeans von Nordportugal und Nordspanien bis Großbritannien und Südnorwegen beschränkt sind oder außerhalb der Grenzen dieses atlantischen Gebietes nur Ausstrahlungen darstellen. A. Die euatlantische Untergruppe, Arten mit kompakter Verbreitung im atlantischen Europa ohne oder höchstens mit ganz geringfügigen Ausstrahlungen nach den Nachbargebieten. B. Die subatlantische Gruppe mit erheblicheren Ausstrahlungen in die Nachbargebiete. 1. Atlantisch-submediterrane Untergruppe. 2. Atlantisch-subarktische Untergruppe. 3. Subozeanische Untergruppe mit Ausstrahlungen nach mehreren Richtungen, insbesondere auch in Gebiete mit mäßig kontinentalem Klima. II. Die atlantisch-mediterrane Verbindungsgruppe, Arten (z. B. die Stechpalme *Ilex Aquifolium*) umfassend, für deren Verbreitung nicht bloß ozeanisches Klima, sondern auch erhöhte Wärmezufuhr maßgebend ist. III. Die atlantisch-amerikanische Gruppe, deren Arten auch auf der amerikanischen Seite des Atlantischen Ozeans auftreten. IV. Die sog. pseudo-atlantischen Arten, die eine sehr weite Verbreitung besitzen, dabei jedoch ein mehr oder weniger ozeanisches Klima beanspruchen und sich infolgedessen in Europa wie die atlantischen Arten verhalten. Wenn diese Gliederung vom Standpunkte speziell der mitteleuropäischen Pflanzengeographie aus etwas zu wünschen übrig läßt, so handelt es sich besonders darum, daß einerseits die Verschiedenheiten der Verbreitungsweise auch mancher euatlantischen Arten innerhalb Mitteleuropas in ihr nicht zum Ausdruck gelangen und anderseits die subatlantisch-montanen Arten einfach

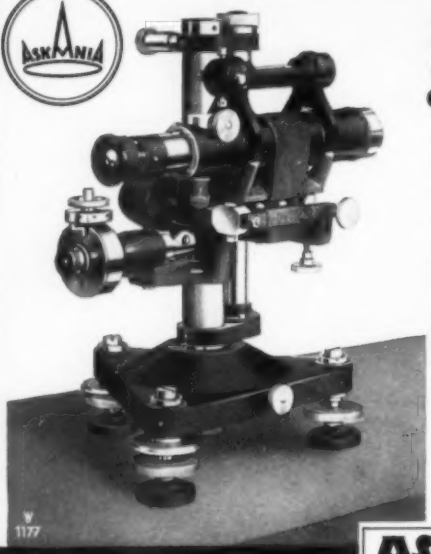
in der subozeanischen Untergruppe verschwinden; auch die scharfe Trennung einer atlantisch-submediterranen Untergruppe und einer atlantisch-mediterranen Verbindungsgruppe könnte wenigstens im einzelnen zu Bedenken Anlaß geben, bei denen es sich freilich zum Teil auch wieder um das schon oben bezüglich des Fehlens einer scharfen Grenze zwischen Ausstrahlungen und Verbindungsarten Gesagte handelt. Gewisse Bedenken hat schließlich Referent auch nach wie vor gegen den Begriff „pseudoatlantisch", weil die Zusammenfassung von im übrigen teilweise sehr heterogenen Verbreitungserscheinungen unter einer solchen Bezeichnung zu leicht eine zugestandenermaßen nicht vorhandene Einheitlichkeit vortäuschen kann.

Über die Vegetationsverhältnisse eines botanisch noch völlig unerforschten und geographisch auch erst teilweise bekannten Teiles der **Wüste von Zentral-Island** berichten F. W. Anderson und P. Falk [Observations on the ecology of the central desert of Iceland. Journ. of Ecology **23**, 406—421 (1935)] auf Grund ihrer Beobachtungen bei Gelegenheit der Cambridge-Expedition 1932. Es handelt sich um den nördlich vom Vatnajökull und dem dieses Eisgebiet begrenzenden Kverkfjöll-Gebirge gelegenen Teil des isländischen Zentralplateaus, das hier fast ganz aus stark verwittertem Basalt besteht und für das namentlich ausgedehnte Geröllhänge charakteristisch sind. Der Eindruck des Gebietes erinnert in manchem an die subtropischen Wüsten; sowohl die Geröllhänge wie die Täler sind fast ohne jede Vegetation, nur ganz vereinzelt finden sich spärliche Individuen einiger weniger Pflanzenarten. Unter diesen ist von besonderem Interesse das Vorkommen des von unseren Meeresküsten bekannten Strandroggens (*Elymus arenarius*), der hier an Stellen, wo seine tiefgehenden Wurzeln das Grundwasser zu erreichen vermögen, ähnliche Dünenbildungen hervorruft, die aber, da die zu einer Weiterentwicklung notwendigen Arten fehlen, schließlich wieder der Winderosion anheimfallen. Bedingt ist der wüstenartige Charakter vor allem durch die instabile Beschaffenheit des Substrates und durch den Wassermangel; obgleich die größtenteils in Form von Schnee fallenden Niederschläge wahrscheinlich noch etwas höher sind als an der benachbarten Ostküste, wo 46 Zoll gemessen wurden, ist der Boden, wenn er nicht eine Schneedecke trägt, infolge seiner porösen Beschaffenheit doch an der Oberfläche so trocken, daß schon $^1/_2$ Stunde nach einem Gußregen ein Sandsturm folgen kann. Eine geschlossenere und artenreichere Vegetation findet sich nur auf den Berggipfeln, wo die Beweglichkeit des Bodens eine geringere ist und kein dauerndes Niederfallen von Lavapartikelchen stattfindet, und außerdem in den Oasen, die ihr Dasein dem Hervortreten von Quellen und den von diesen gespeisten Wasserläufen verdanken; diese aus der ungemein porösen Lava hervortretenden Quellen hängen wahrscheinlich mit den die Lavaströme unterlagernden Bodenschichten zusammen. Die Vegetation zeigt hier eine deutliche, mit der Höhe des Grundwasserstandes zusammenhängende Zonation; es kommt einerseits zur Bildung geschlossener Zwergweidengebüsche (von *Salix lanata*, *phylicifolia* und *herbacea*), anderseits auch von Wollgrassümpfen (*Eriophorum Scheuchzeri*). Der besseren Vegetationsentwicklung entsprach auch ein reicheres Tierleben. Eine andere Art von Zonation, für die der Temperaturgradient des beim Abfließen sich allmählich abkühlenden Wassers in erster Linie bestimmend ist, wurde in der Umgebung heißer Quellen beobachtet; die Besiedelungsmöglichkeit der von ihrem Wasser überströmten Geröllhänge wird dadurch geschaffen, daß durch Ausscheidung von kohlensaurem Kalk eine Verkittung der losen Fragmente bewirkt und dadurch ein festes Substrat geschaffen wird. Nahe dem Zentrum der Quellen, die selbst eine Temperatur von 62° aufwiesen, wuchs bei 54—48° eine dichte Algenvegetation, der dann in konzentrischer Anordnung geschlossene, von verschiedenen, einander sukzessive ablösenden Arten gebildete Moosrasen folgten, denen sich auch einige Blütenpflanzen beimischten. Interessant ist die Beobachtung, daß der anderwärts in der Wüste blühend angetroffene Schneesteinbrech (*Saxifraga nivalis*) hier zwar besonders große Rosetten bildete, aber keine Spur von Blütenentwicklung aufwies.

Die **pollenanalytische Untersuchung von Mooren des westlichen pannonischen Beckens,** die O. Kintzler [Beih. z. Bot. Zbl. **54**, Abt. B, 516—546 (1936)] ausgeführt hat, verdient besonders deshalb Interesse, weil vielfach angenommen worden ist, daß hier am Innenrande der Ostalpen und Karpathen ein eiszeitliches Refugium des mitteleuropäischen Waldes bestanden hätte, von dem aus die postglaziale Wiederbesiedlung des übrigen Europas teilweise erfolgt sei. Nach den vorliegenden Untersuchungen, die sich teils auf Moore am linken Donauufer bei Preßburg am Fuß der Kleinen Karpathen und teils auf solche des Hügellandes zwischen dem Bakonywald und dem Plattensee erstreckt, muß diese Hypothese aufgegeben werden, denn auch hier dominiert in den ältesten Ablagerungen der Kiefernpollen, neben dem nur noch Birke und Weide vertreten sind; d. h. es ergeben sich die gleichen Verhältnisse, wie sie für die präboreale Kiefern-Birkenzeit des übrigen Mitteleuropa bekannt sind. Dieses Ergebnis steht in gutem Einklange mit den Befunden anderer Autoren vom Bükkgebirge, dem nordöstlichen Eckpfeiler des ungarischen Alföldes, und vom Bihargebirge am Ostrande desselben, sowie auch mit dem vor wenigen Jahren von Tuzson erbrachten Nachweis eines, wahrscheinlich dem Höhepunkt einer Eiszeit entsprechenden Zirbel- und Lärchenwaldbodens mitten in der großen ungarischen Tiefebene. Auch die weitere Wiederherstellung des nacheiszeitlichen Waldes hat sich in ähnlicher Weise wie im übrigen Mitteleuropa, speziell in den Sudetenländern, vollzogen, indem der Kiefern-Birkenzeit die Ausbreitung der Hasel sowie des Eichenmischwaldes und der Erle folgt; der Kulmination des Eichenmischwaldpollens folgt dann in einigen der untersuchten Moore zunächst eine solche des Fichtenpollens, während im weiteren Diagrammverlauf die Buche und Hainbuche ihre Höchstwerte erreichen und damit der Anschluß an die heutigen Waldverhältnisse gewonnen wird, die teils durch Eichenmischwälder, teils durch Buchenwälder gekennzeichnet sind. In die buchenreichere Phase fällt auch das Maximum des Tannenpollens. Die Untersuchungen hatten mit gewissen Schwierigkeiten dadurch zu kämpfen, daß es sich durchweg um Riedtorfschichten handelte, in denen die Erhaltung des Pollens eine weniger günstige als in Sphagnumtorf ist und vielfach mit einer selektiven Zersetzung gerechnet werden muß. Damit hängt der unerwartet hohe Mengenanteil des Pollens der Nadelbäume in den Pollenspektren zusammen, und es läßt sich deshalb nicht mit Sicherheit entscheiden, ob es sich nur um Ferntransport aus den Nadelwaldgebieten der Nachbarländer handelt oder um ein ursprüngliches Vorkommen der Nadelhölzer in Westpannonien, das besonders für die Kiefer umstritten ist. Im ganzen dürften aber die Befunde doch eher für als gegen das ursprüngliche Vorkommen der Kiefer in Westpannonien, wie auch der Tanne und Fichte im ungarischen Mittelgebirge sprechen. W. Wangerin.

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Fritz Süffert, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig.

WHW 1936/37
Deine Kraft
Deinem Volk
WLOTZKA



Kathetometer für Vertikal- und Horizontalmessungen (umlegbar) mit Mikrometerablesung auf 0,01 mm. Schätzungsgenauigkeit 0,001 mm.

# ASKANIA Kathetometer

*Für genaueste Vertikalmessungen von Objekten, die nicht auf dem Komparator gemessen werden können oder die in einiger Entfernung vom Beobachter aufgestellt sind, z. B. für das Ablesen von Flüssigkeitssäulen (Barometern und Manometern) bei hydro- und aerodynamischen Untersuchungen oder zum Ermitteln von Spannungszuständen beim Bearbeiten von Werkstücken.*

**Einfache Kathetometer, Präzisionskathetometer, Differential-Präzisionskathetometer** mit Meßhöhen von **50 mm** bis zu **100 cm** und Genauigkeiten von 0,1 mm bis zu 0,01 mm bei Ablesung durch Nonius oder Mikroskop.

**Ablesefernrohre, Kollimatoren, Autokollimationsfernrohre, Komparatoren aller Art.**

Verlangen Sie unsere Druckschrift: Astro 33904.

**ASKANIA-WERKE A.G.**
BAMBERGWERK
**BERLIN-FRIEDENAU**

# Chemie der Enzyme

Von

**Hans v. Euler**

In drei Teilen

I. Teil: **Allgemeine Chemie der Enzyme.** Dritte, umgearbeitete Auflage. Mit 50 Textfiguren und 1 Tafel. XI, 422 Seiten. 1925. RM 22.95

II. Teil: **Spezielle Chemie der Enzyme.**

1. Abschnitt: Die hydrolysierenden Enzyme der Ester, Kohlenhydrate und Glukoside. Bearbeitet von H. v. Euler, K. Josephson, K. Myrbäck und K. Sjöberg. Dritte, umgearbeitete Auflage. Mit 65 Abbildungen im Text. X, 473 Seiten. 1928. RM 35.64

2. Abschnitt: Die hydrolysierenden Enzyme der Nucleinsäuren, Amide, Peptide und Proteine. Bearbeitet von H. v. Euler und K. Myrbäck. Zweite und dritte, umgearbeitete Auflage. Mit 47 Textfiguren. Autorenverzeichnis zum 1. und 2. Abschnitt. IX, 513 Seiten. 1927. RM 21.60

3. Abschnitt: Die Katalasen und die Enzyme der Oxydation und Reduktion. Bearbeitet von H. v. Euler, W. Franke, R. Nilsson und K. Zeile. Mit 134 Abbildungen. XI, 663 Seiten. 1934. RM 58.—

4. Abschnitt: Die Gärungsenzyme. In Vorbereitung.

III. Teil: **Über die enzymatischen Vorgänge im Organismus.** In Vorbereitung.

VERLAG VON J. F. BERGMANN IN MÜNCHEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder angezeigten Bücher sind durch alle Buchhandlungen zu beziehen.

*Hierzu je eine Beilage von der Verlagsbuchhandlung* ***Quelle & Meyer, Leipzig,*** *und vom Verlag* ***Julius Springer*** *in* ***Berlin.***


Verlag von Julius Springer in Berlin / Verantwortlich für den Anzeigenteil Albert Meyer in Berlin-Steglitz, Künlebornweg 5.
Druck der Spamer A.-G. in Leipzig / DA. III. Vj. 3323 — Pl. 4 / Printed in Germany.